ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



176. BAND HEFT 1 MÄRZ 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (A)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Zoltán Szabó, Über die Ionenaktivitäten des *KCl* und *NaCl*. (Eingegangen am 14. 2. 36.)

J. J. Hermans, Noch einmal Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten. (Eingegangen am 14. 2. 36.)

G. Schwarzenbach, Der Einfluss einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 17. 2. 36.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10 % der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestraße 8, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.

Gerichtete Koagulation in Aerosolen.

Von

D. Beischer und **A. Winkel.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 1. 36.)

Es werden die Vorgänge bei der Koagulation eines Aerosols aus der pyroelektrischen Substanz Aminoazobenzol beschrieben. Bei der Kondensation des Dampfes bilden sich Kristalle von kolloiden Dimensionen, in denen bei der Abkühlung ein pyroelektrisches Moment erregt wird. Die Einzelteilchen richten sich aus und ziehen sich an, wobei langgestreckte perlschnurartige Gebilde entstehen. Die Ketten haben bis zu 50 Einzelglieder. Das Aerosol sedimentiert rasch. Wir haben, soweit die Einzelteilchen eines Aerosols bei höherer Temperatur kristallisieren, allgemein bei pyroelektrischen Substanzen dieses Bild einer raschen, gerichteten und geordneten Koagulation zu erwarten.

Einleitung.

Wie Whytlaw-Gray[1]) gezeigt hat, kann die Koagulationsgeschwindigkeit von Aerosolen, d. h. die zeitliche Abnahme der Teilchenzahl $-dn/dt$, im wesentlichen nach denselben Ansätzen berechnet werden, die Smoluchowski[2]) für die Koagulation von Hydrosolen abgeleitet hat. Es ist:

$$-dn/dt = 2 \cdot \pi \cdot D \cdot R \cdot n^2, \tag{1}$$

wo D der Diffusionskoeffizient und R der Halbmesser des Wirkungsbereiches des Einzelteilchens ist. Im allgemeinen ist bei Aerosolen dieser Wirkungsradius mit grosser Annäherung gleich dem doppelten Teilchenradius, d. h. zwischen den Teilchen wirken keine Kräfte, solange sie sich nicht berühren. Nimmt man an, dass die Grössen D und R während der Koagulation konstant sind, so kann man Gleichung (1) integrieren und erhält:

$$1/n - 1/n_0 = K \cdot t. \tag{2}$$

Ist die Teilchenzahl n_0 zu Beginn der Koagulation gross, so kann man $1/n_0$ vernachlässigen, und man sieht, dass während der Koagulation eine lineare Abhängigkeit zwischen der reziproken Teilchenzahl und der Zeit bestehen muss. Da man die Grössen D und R

---

1) Whytlaw-Gray, R. und Patterson, H. S., Smoke. London 1932.
2) v. Smoluchowski, M., Z. physik. Chem. (A) **92** (1918) 129.

annähernd kennt, kann man berechnen, dass die Koagulationskonstante K in der Grössenordnung von $3 \cdot 10^{-10}\ cm^3 \cdot sec^{-1}$ liegen muss. Wir haben bewusst bei der Ableitung der Gleichungen die Korrekturen von CUNNINGHAM[1]) und FUCHS[2]) nicht berücksichtigt, da schon bei der einfachen Darstellung der Effekt, den wir zeigen wollen, klar hervortritt.

I. Über die Beständigkeit von Farbstoffaerosolen.

1. Koagulation eines Aerosols aus Dimethylaminoazobenzol.

Da die Eigenschaften von Aerosolen sehr wesentlich von der Darstellungsmethode abhängen, sei unsere Methode zur Herstellung von Kondensationsaerosolen[3]) hier kurz beschrieben.

Wir erhitzen den Farbstoff in einem kleinen elektrisch geheizten Kölbchen von etwa 15 cm^3 Inhalt zum Sieden. Die gasförmige Substanz wird in einem Luftstrom von 100 Liter/Min., der etwas über den Siedepunkt der Substanz erhitzt ist, verdünnt. Beim Ausblasen in den Nebelraum von 25 m^3 Inhalt und einer Raumtemperatur von 20° C, erfolgt in ungefähr 5 cm Entfernung von der Ausblaseöffnung Kondensation zum Aerosol. Dieses wird rasch mit Luft von Zimmertemperatur vermischt und abgekühlt. Wir erhielten so bei allen Substanzen, die sich ohne thermische Zersetzung zum Sieden erhitzen lassen, gleichteilige, gut reproduzierbare Aerosole. Die Methode hat noch den Vorteil, dass man auch grössere Substanzmengen in kurzer Zeit vernebeln kann. Während der Vernebelung wird der Raum zum raschen Konzentrationsausgleich mit einem langsam laufenden Propeller durchrührt.

In Fig. 1 sind als Ergebnis der Teilchenzählungen mit dem Spaltultramikroskop an verschieden konzentrierten Aerosolen von Dimethylaminoazobenzol die $1/n$-Werte gegen die Zeit t aufgetragen. Die Beziehung zwischen $1/n$ und t ist annähernd linear. Für das Aerosol mit der Konzentration 100 mg/m^3 ist die Koagulationskonstante $K = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-10}\ cm^3 \cdot sec^{-1}$. Die Grundannahmen der SMOLUCHOWSKIschen Theorie finden sich auch hier, wie bei vielen anderen Aerosolen, bestätigt. Die geringe Beschleunigung der Koagulation, die nach 1 bis 2 Stunden eintritt, ist darauf zurückzuführen, dass die primär amorph ausfallenden Nebelteilchen mit der Zeit kristallisieren. Fig. 3c zeigt ein Sediment aus dem Aerosol. Aus den kugelförmigen Teilchen wachsen ein oder mehrere stäbchenförmige Kri-

[1]) CUNNINGHAM, E., Proc. Roy. Soc. London (A) **83** (1910) 357. [2]) FUCHS, N., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 199. [3]) JANDER, G. und WINKEL, A., Kolloid-Z. **63** (1933) 5. WINKEL, A. und JANDER, G., Kolloid-Z. **65** (1933) 290. WINKEL, A. und JANDER, G., Schwebstoffe in Gasen. Stuttgart 1934.

stalle heraus. Nach theoretischen Betrachtungen von H. MÜLLER[1]) und ihren experimentellen Bestätigungen durch WIEGNER und MARSHALL[2]) zeigen Systeme von Blättchen- und Stäbchenkolloiden einen grösseren Wirkungsradius der Einzelteilchen und damit eine beschleunigte Koagulation. Die ursprünglich für Hydrosole abgeleiteten Überlegungen sind also auch auf Aerosole übertragbar.

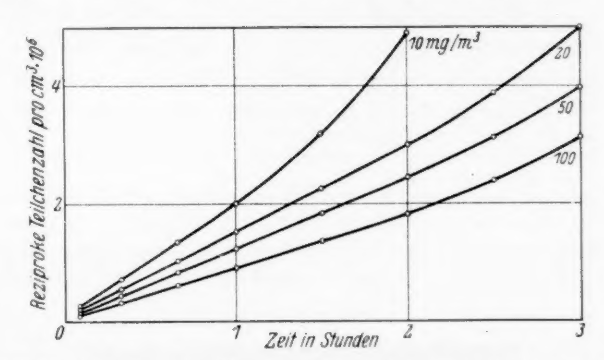


Fig. 1. Zeitliche Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit bei verschieden konzentrierten Aerosolen von Dimethylaminoazobenzol. Die Zunahme der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Zeit ist auf die Kristallisation der Aerosolteilchen in Stäbchenform zurückzuführen.

2. Koagulation eines Aerosols aus Aminoazobenzol.

Wesentlich anders verhält sich Aminoazobenzol bei der Aggregation. Der Vorgang verläuft sehr rasch. Es schweben oft schon kurze Zeit nach der Herstellung grobe Flocken in der Luft, die rasch sedimentieren. In Fig. 2 sind wieder die $1/n$-Werte gegen die Zeit aufgetragen. Die Beziehung zwischen diesen beiden Grössen wird erst nach einiger Zeit linear. Die Koagulationskonstante ist um 1 bis 2 Zehnerpotenzen grösser als sie sonst bei Aerosolen gefunden wird.

Verfolgt man die Aggregation im Ultramikroskop, so sieht man sofort nach der Darstellung des Aerosols ausschliesslich stark bewegliche Einzelteilchen. Bei Aerosolen von geringen Konzentrationen kann man aber schon nach wenigen Minuten Bilder sehen, wie sie Fig. 3a zeigt. Man beobachtet Doppelteilchen und bald auch Mehrfachteilchen, in denen die Einzelteilchen wie Perlen an einer langgestreckten Perlschnur angeordnet sind. Fig. 3a zeigt die Mehrfach-

[1]) MÜLLER, H., Kolloid-Beih. **27** (1928) 223. [2]) WIEGNER, G., Kolloid-Z. **58** (1932) 157. WIEGNER, G. und MARSHALL, C. E., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 1.

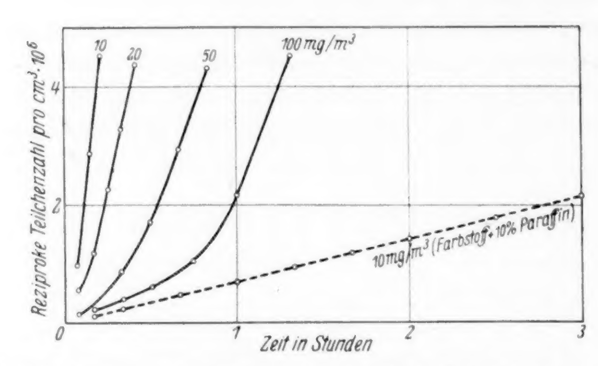


Fig. 2. Zeitliche Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit bei verschieden konzentrierten Aerosolen von Aminoazobenzol. Auffallend ist die grosse Koagulationsgeschwindigkeit, die durch die pyroelektrischen Eigenschaften von Aminoazobenzol bedingt ist.

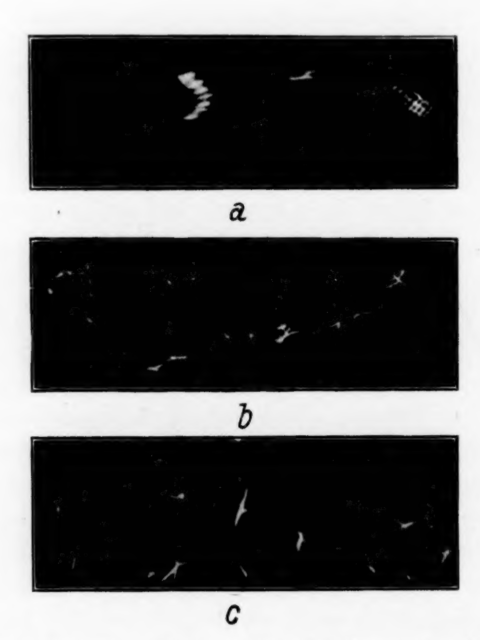


Fig. 3. a) Ultramikroskopisches Bild von drei sich bewegenden, verschieden langen Ketten eines Aminoazobenzol-Aerosols. b) Sedimentierte Einzelkette aus einem Aminoazobenzol-Aerosol. c) Sediment aus einem Dimethylaminoazobenzol-Aerosol. [a), b) und c) 200fach vergrössert.]

teilchen in Bewegung, es zeichnen dabei die Einzelteilchen auf der Platte kurze parallele Striche. Diese Teilchenketten vergrössern sich rasch und sedimentieren dann. In Fig. 3b ist eine solche Teilchenkette aus dem Sediment abgebildet. Die einzelnen Ketten sind meist 0·2 bis 0·5 mm lang und bestehen aus kleinen Stäbchen von etwa 5 μ Länge, die Ende an Ende aneinandergelagert sind. Im allgemeinen lagern sich bei der Aggregation zusammenstossende Teilchen in beliebiger Lage aneinander, so dass mit der Zeit mehr oder weniger kugelförmige Teilchen entstehen. Um die kettenförmige Aneinanderlagerung bei Aminoazobenzolaerosolen zu erklären, muss man eine

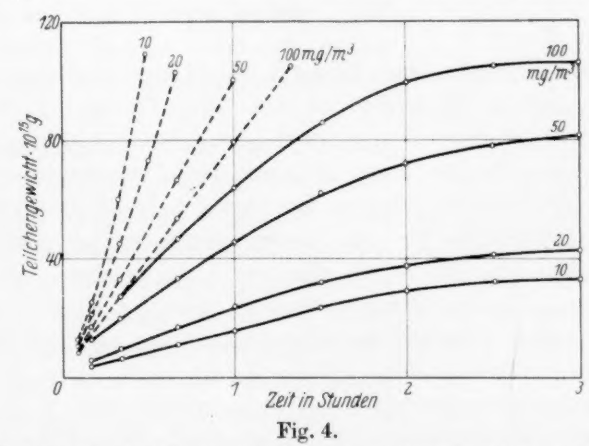


Fig. 4.
Zeitliche Änderung des Teilchengewichtes bei Aerosolen verschiedener Konzentration von Dimethylaminoazobenzol (——) und Aminoazobenzol (- - -).

richtende Kraft auf die Einzelteilchen annehmen. Wenn diese Kraft auch über grössere Entfernungen wirkt, so kann mit der Vergrösserung des Wirkungsradius R des Einzelteilchens auch die oben gefundene grosse Koagulationsgeschwindigkeit, wie sie aus den Fig. 2 und 4 hervorgeht, erklärt werden.

Mit dem Auftreten richtender Kräfte, die auch über verhältnismässig grosse Entfernungen wirken, darf in vorliegendem Falle wirklich gerechnet werden, denn es stellte sich heraus, dass Aminoazobenzol pyroelektrische Eigenschaften hat, und es treten daher bei den Bedingungen, unter denen das Aerosol entsteht, starke elektrostatische Felder zwischen den Einzelteilchen auf. Wir beschreiben hier unsere Versuche zum Nachweis der pyroelektrischen Eigenschaften einer Substanz etwas ausführlicher, da nur verhältnismässig wenige

organische Substanzen auf pyroelektrische Eigenschaften untersucht sind, obgleich der qualitative Nachweis sehr einfach ist und quantitative Grössen wertvolle Aufschlüsse für die Strukturchemie geben könnten.

In pyroelektrischen Substanzen wird bei Temperaturänderungen ein elektrisches Moment induziert. Zum Vergleich der pyroelektrischen Eigenschaften verschiedener Stoffe definiert man die pyroelektrische Konstante γ als die durch 1° Temperaturänderung auf einer 1 cm^2 grossen, zur Kristallachse senkrecht stehenden Fläche erzeugte Elektrizitätsmenge in absoluten elektrostatischen Einheiten

$$\gamma = \frac{dM}{dt}. \tag{3}$$

Das grösste bisher gemessene Moment zeigt Lithiumsulfatmonohydrat mit 23·2 Einheiten, Resorcin hat den Wert 7·7 und Turmalin 1·0 bis 1·3.

Das Vorhandensein eines Moments bei Aminoazobenzol wurde qualitativ nachgewiesen, indem wir einen Kristall, der waagerecht an einem Kokonfaden hing, in wasserdampffreier Atmosphäre etwa 1 cm über die Oberfläche von flüssiger Luft brachten. Das durch die Abkühlung erregte Moment bedingt, dass der Kristall an einem Ende von einer Probeladung abgestossen, am anderen Ende angezogen wird. Gut sichtbar ist der Effekt auch, wenn man einen Kristall waagerecht an ein Glasstäbchen anklebt und in etwa 2 mm Entfernung von einem Ende ein elektrisch geladenes Silberkügelchen an einem WOLLASTON-Faden aufhängt. Bei Temperaturerhöhung wird die Probeladung angezogen oder abgestossen, je nach dem Vorzeichen der Ladung auf dem Kristallende; beim Abkühlen tritt der entgegengesetzte Effekt auf.

Quantitative Messungen des Moments begegnen grösseren Schwierigkeiten[1]). Sie erfordern vor allem ein vollkommen fehlerfreies Kristallmaterial. Das eben geschliffene Kristallende wird mit einer Metallkappe überzogen und das bei Temperaturänderungen entstehende Moment möglichst ohne Stromverbrauch gemessen. Wir haben eine, soweit uns bekannt ist, neue Methode angewandt (Fig. 5). Ein Kristall von 0·5 cm Länge und 0·001 cm^2 Querschnitt wird an einem Quarzfaden von 10 cm Länge und 10 μ Durchmesser an seiner Mitte waagerecht in wasserdampffreier Luft aufgehängt. Das abgeschlossene System kann in einem Paraffinbad erwärmt werden.

[1]) Literatur siehe WIEN-HARMS, Handbuch der Experimentalphysik X.

Da das Torsionsmoment für Quarzfäden aller Stärken bekannt ist[1]), kann das elektrische Moment des Kristalls aus dem Drehwinkel des Kristalls in einem bekannten, homogenen, elektrischen Feld bestimmt werden. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte für das Moment von Aminoazobenzol waren nicht völlig gleich, da wir noch nicht genügend fehlerfreie Kristalle vorliegen hatten. Als Grössenordnung von dM/dt im Temperaturbereich von 20° bis 50° C können wir vorerst den Wert 5 angeben. Die Methode hat den Vorzug, dass der Kristall an seinen Enden mit keinem anderen Stoff in Berührung kommt, wodurch Fehler durch Druck- und Berührungselektrizität vermieden werden.

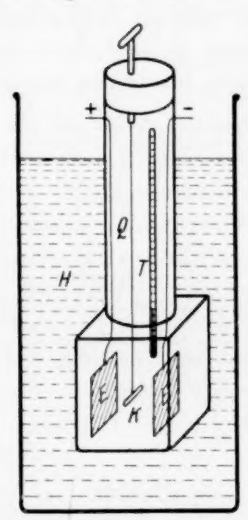


Fig. 5. Quantitative Bestimmung des pyroelektrischen Moments durch Messung des Drehwinkels eines an einem Quarzfaden Q aufgehängten Kristalls K in einem homogenen elektrischen Feld zwischen den Elektroden E. Die Temperatur wird mit dem Heizbad H eingestellt und mit dem Thermometer T gemessen.

Hängt man eine Reihe von Kristallen von Aminoazobenzol an etwa 10 cm langen Kokonfäden waagerecht in gleicher Höhe an einem Glasstab auf (Fig. 6a), so dass sie sich eben nicht berühren, sonst aber beliebige Orientierung haben und kühlt sie in einer wasserdampffreien Atmosphäre über flüssige Luft ab, so wird in jedem einzelnen Kristall ein Moment erzeugt. Die Kristalle richten sich aus und ziehen sich dann an, wobei eine Kette entsteht (Fig. 6b), ähnlich der, die man im Ultramikroskop und im Sediment des Farbaerosols sieht. Bringt man die Kette auf Zimmertemperatur, so ändert beim Erwärmen das Moment das Vorzeichen. Die einzelnen Kristalle stossen sich jetzt in ihrer bisherigen Lage ab, die Kette bricht auseinander.

Nach diesen Versuchen hat man sich im Idealfall den Koagulationsvorgang bei Aminoazobenzol folgendermassen vorzustellen: Bei der Kondensation des Dampfes entstehen beim Schmelzpunkt (127° C) Kriställchen von kolloiden Dimensionen. Bei der Abkühlung bis auf Zimmertemperatur wird in ihnen ein pyroelektrisches Moment indu-

---

[1]) Reinkober, O., Physik. Z. **33** (1933) 32.

ziert. Die Ladungen an den Polen sind so gross, dass sich die Wirkungssphären der einzelnen Aerosolteilchen überschneiden. Die Dipole richten sich durch Drehung aus und ziehen sich dann an. Es reiht sich dabei Teilchen an Teilchen und Kette an Kette. Die Enden der Ketten müssen eine freie Ladung tragen. Wir haben sie direkt nachgewiesen, indem wir an die ultramikroskopische Zählkammer ein elektrisches Feld anlegten. Die kettenförmigen Teilchen drehen sich dann, je nach ihrer Länge und der Grösse des Feldes, verschieden rasch um ihren Mittelpunkt und wandern dann, da offenbar die beiden Ladungen an den Enden der Kette nicht genau gleich gross sind, langsam gegen eine der Elektroden. Dass es sich bei der Drehung nicht um eine einfache Polarisationserscheinung handelt, zeigen, abgesehen von der Grösse des Effekts, Drehungen um mehr als 90°. Aus der Geschwindigkeit der Drehung in einem gegebenen homogenen Feld haben wir auf die Grösse der Ladungen an den Enden der Kette geschlossen. Die Genauigkeit dieser Messung ist allerdings nicht sehr gross, da der Luftwiderstand der Kette bei der Drehung nicht genau bekannt ist. Es dreht sich z. B. eine Kette von 20 Einzelgliedern in einem Feld von 6 V/cm mit einer Geschwindigkeit von 0·005 cm/sec. Die Geschwindigkeit v ist dabei gleich der Hälfte der Drehungsgeschwindigkeit des Kettenendes gesetzt. Ist x die Zahl der elektrischen Elementarquanten an einem freien Ende der Kette, so ist die Grösse der angreifenden elektrischen Kraft:

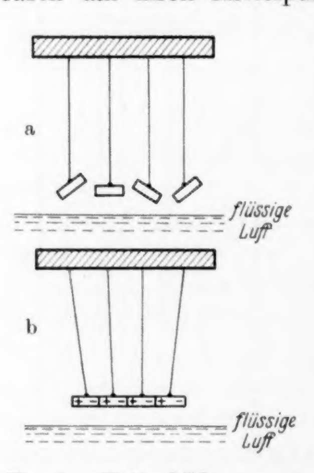


Fig. 6. Kettenbildung von pyroelektrischen Kristallen, die an Kokonfäden aufgehängt sind, bei Abkühlung über flüssiger Luft.

$$F_1 = 6 \cdot x \cdot 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}/300.$$

Der Widerstand ist bei Annahme der Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes:

$$F_2 = 10 \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (r \text{ Teilchenradius})$$
$$= 10 \cdot 6 \cdot \pi \cdot 1{\cdot}82 \cdot 10^{-4} \cdot 2{\cdot}10^{-5} \cdot 0{\cdot}005.$$

Bei gleichförmiger Bewegung ist $F_1 = F_2$, und damit wird $x = 360$ Elementarquanten. Diese sitzen auf einer Fläche von $4 \cdot 10^{-10}$ cm². Auf 1 cm² kommen 430 elektrostatische Einheiten. Nimmt man an,

dass bei der Herstellung des Aerosols die Kristalle um 100° abgekühlt wurden, so hat nach diesem Versuch Aminoazobenzol die pyroelektrische Konstante 4·3. Dieser Wert liegt in derselben Grössenordnung wie der früher an grösseren Kristallen bestimmte Wert.

Der mittlere Abstand von zwei Aerosolteilchen in einem Aerosol von 10 mg/m^3 ist $1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ cm. Die Kraft, mit der sich zwei Ladungen von 360 Elementarquanten in dieser Entfernung anziehen, ist $1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ Dyn. Die Wirkungssphären der einzelnen Aerosolteilchen überdecken sich vollkommen, und es wäre zu erwarten, dass die Koagulationsgeschwindigkeit noch grösser ist, als von uns experimentell bestimmt wurde. Vor allem sollten Aerosole von höherer Konzentration schneller koagulieren. Hier konnte jedoch beobachtet werden, dass ein grosser Teil des Aerosols überhaupt nicht pyroelektrisch war. Bei der Erhitzung grösserer Substanzmengen auf Siedetemperatur lässt sich eine geringe thermische Zersetzung nicht vermeiden. Die dabei entstehenden Fremdstoffe setzen die Kristallisationsgeschwindigkeit stark herab. Das Aerosol kristallisiert erst, wenn es auf Zimmertemperatur abgekühlt ist. Wir haben künstlich Fremdsubstanzen zugesetzt und dabei schwach oder meist überhaupt nicht pyroelektrisch geladene Aerosole erhalten. In Fig. 2 sind die $1/n$-Werte eingetragen für ein Aerosol mit 10 mg/m^3 eines Gemisches von 90% Farbstoff und 10% flüssigem Paraffin DAB 6. Die Koagulationskonstante $K = 2 \cdot 10^{-10}$ cm$^3 \cdot$ sec^{-1} zeigt keine Beschleunigung gegenüber einer normalen Nebelkoagulation. Sie ist etwa 50 mal kleiner als bei einem pyroelektrisch geladenem Aerosol derselben Konzentration aus reinem Aminoazobenzol. Es ist anzunehmen, dass bei anderen pyroelektrischen Substanzen, wie Resorcin und Triphenylmethan, bei denen wir vergeblich nach demselben Effekt wie bei Aminoazobenzolaerosolen gesucht haben, ebenfalls Kristallisationsverzögerungen auftreten.

II. Über den Einfluss der elektrischen Ladung auf die Stabilität von Aerosolen.

Nach den vorhergehenden Versuchen haben wir zwischen zwei verschiedenen Arten der Aerosolladung zu unterscheiden.

1. Bisher war bekannt, dass die Einzelteilchen eines Aerosols Ladungen eines bestimmten Vorzeichens tragen können. Der häufigste Fall ist, dass die Teilchen Kleinionen aus der umgebenden Atmosphäre aufnehmen. Ferner können sich auch durch Trennung

von Doppelschichten bei Reibungsvorgängen Ladungen auf den Teilchen ansammeln. Im allgemeinen findet man gleich viel positiv und negativ geladene Teilchen. Das System zeigt gegenüber einem ungeladenen Aerosol eine etwas grössere Koagulationsgeschwindigkeit, da teilweise Anziehungskräfte zwischen den Einzelteilchen wirken. Es können in einem Aerosol aber auch Teilchen eines Ladungsvorzeichens im Überschuss vorhanden sein. Ist die Ladung der Einzelteilchen in diesem Fall hoch genug, so kann eine starke Verzögerung der Koagulation eintreten, da sich die Einzelteilchen gegenseitig abstossen und nicht mehr zur Vereinigung kommen.

2. Dazu kommt jetzt die Möglichkeit, dass die Einzelteilchen eines Aerosols pyroelektrisch erzeugte Dipole sind. Es werden starke Richt- und Anziehungskräfte zwischen den Einzelteilchen beobachtet, die zu einer raschen, gerichteten und geordneten Koagulation führen. Der hier für Aminoazobenzol beschriebene Vorgang ist sicher kein Einzelfall, da er, genügend grosse Kristallisationsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur vorausgesetzt, bei allen pyroelektrischen Substanzen auftreten muss.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen, danken wir bestens für die uns zur Verfügung gestellten Mittel und für die stete, fördernde Beratung.

Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen.

Von

Y. Kauko und J. Carlberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 35.)

Die Verfasser haben 99·5%iges Kohlensäuregas durch Hydrocarbonatlösungen von verschiedenen Konzentrationen ($5\cdot10^{-5}$ bis 10^{-1} Mol/Liter) geleitet und die Säurestufe (p_H) der Lösung potentiometrisch mit Chinhydron- und Glaselektrode und kolorimetrisch bestimmt. Aus diesen experimentellen Daten berechnet sich unter Zuhilfenahme der DEBYE-HÜCKELschen Theorie jetzt das Produkt der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure und der Löslichkeit der Kohlensäure beim Druck von 1 Atm. Da die Löslichkeit der Kohlensäure bekannt ist, so berechnet sich daraus die thermodynamische erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure zu:

	0°	12·5°	18°	25°
$k_s\cdot10^7$	2·32	2·91	3·15	3·47

in guter Übereinstimmung mit den KENDALLschen Werten.

Die thermodynamische erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist von vielen Autoren durch Leitfähigkeitsmessungen der wässerigen Kohlensäurelösungen zu verschiedenen Zeiten bestimmt worden, wie KAUKO[1]) in einer kritischen Untersuchung dargelegt hat. KAUKO (loc. cit.) hat auch gezeigt, dass die Leitfähigkeitsmessungen selbst recht gut übereinstimmende Werte gegeben haben, dass aber die Beweglichkeit der H-Ionen unsicher ist. In der Literatur werden gewöhnlich die Werte von KENDALL[2]) empfohlen, und diese werden auch von vielen Autoren auf Grund potentiometrischer Untersuchungen unterstützt, wie KAUKO[3]) in einem Aufsatze auseinandergesetzt hat. Die potentiometrischen Untersuchungen sind insofern minder sicher, als sie bei endlicher Konzentration ausgeführt worden sind, wobei die Extrapolation auf Grund verschiedener Annahmen

---

1) KAUKO, Y., Über den Wert der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **41**, Nr. 9. 2) KENDALL, J., The specific conductivity of pure water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide. J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 1980. 3) KAUKO, Y., Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante des Kohlensäuregleichgewichtes. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **39**, Nr. 3 (1934).

auf unendliche Verdünnung erfolgen muss. Diese Extrapolation ist unsicher und die daraus gewonnenen Werte für die Dissoziationskonstante ebenso.

Aus diesem Grunde hat KAUKO[1]) die potentiometrischen p_H-Messungen in wässerigen CO_2-Lösungen ausgeführt und daraus die Konstante der ersten Dissoziation der Kohlensäure ermittelt. Die Werte von KENDALL und KAUKO werden in der Tabelle 1 nebeneinander gestellt.

Tabelle 1. Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

	25°	18°	12·5°	0°
KENDALL	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$		$2{\cdot}24 \cdot 10^{-7}$
KAUKO	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}02 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}52 \cdot 10^{-7}$

Der etwas zu hohe Wert der potentiometrischen Messungen könnte dadurch erklärt werden, dass KAUKO das Diffusionspotential nicht berücksichtigt hat, und dass das p_H der Bezugslösung (0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl) nicht bei allen Temperaturen 2·08 ist, wie KAUKO es annimmt. Da ausserdem die potentiometrischen Messungen in ungepufferten Lösungen etwas unsicher sind, so haben die Verfasser bei 18° CO_2-Gas durch verdünnte Hydrocarbonatlösungen geleitet, das p_H der Lösungen bestimmt und die Gleichgewichtskonstante der ersten Dissoziation der Kohlensäure daraus ermittelt[2]). Wir haben dabei gefunden: $K_s = 3{\cdot}34 \cdot 10^{-7}$.

Diese von uns angewandte Methode schien uns sehr zuverlässige Werte zu geben. Wir haben deswegen die Messungen äusserst sorgfältig bei 18° wiederholt und ausserdem bei 25°, 12·5° und 0° ausgeführt. Im folgenden soll über die Ergebnisse dieser Versuche berichtet werden:

CO_2-Gas wurde also durch verdünnte Hydrocarbonatlösungen geleitet, das p_H bestimmt und daraus die Gleichgewichtskonstante K_s mit Hilfe der folgenden Formel ermittelt[3]):

$$\log K_s = -\log P + \log \overline{\overline{H^+}} + \log(s + \overline{H^+} - \overline{OH^-}) + \log \frac{f_3}{c_0}.$$

[1]) KAUKO, Y., Über den Wert der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **41**, Nr. 9. [2]) KAUKO, Y. und CARLBERG, J., Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 141 bis 149. [3]) KAUKO, Y., Das Berechnen des p_H mit Calciumcarbonat gesättigter Lösungen. Maataloustieteellinen Aikakauskirja 5 (1933) 149 bis 171.

Hier haben die Bezeichnungen folgende Bedeutung:

$\overline{H^+}$ und $\overline{OH^-}$ sind die Konzentrationen der entsprechenden Ionen.

H^+ ist die Aktivität der H-Ionen.

s ist die Carbonatalkalität der Lösung und wird durch folgende Gleichung definiert:

$$s + \overline{H^+} = \overline{OH^-} + \overline{HCO_3^-} + 2\,\overline{CO_3^=}.$$

P ist der CO_2-Druck der Hydrocarbonatlösung (Atm.).

c_0 ist die Löslichkeit der Kohlensäure bei 1 Atm. Druck.

f_3 ist der Aktivitätskoeffizient der HCO_3-Ionen.

Das p_H der Hydrocarbonatlösungen wurde folgendermassen ermittelt:

a) Es wurde die EMK der Kette

Chinh. | Hydrocarb. Lös. | Gesätt. KCl | Veib. Lös. | Chinh.

und daraus das p_H der Lösung unter der Annahme, dass das p_H der Veibelschen Lösung 2·08 bei Temperaturen von 0° bis 25° sei, ermittelt.

b) Es wird die EMK der Kette

Chinh. | Veib. Lös. | Hydrocarb. Lös. | Gesätt. KCl | Veib. Lös. | Chinh.
Glas

gemessen und daraus das p_H der Hydrocarbonatlösung ermittelt.

In a) und b) wird das Diffusionspotential nach Henderson[1]) berücksichtigt.

c) Zur Kontrolle der p_H-Messungen wird das p_H der Lösungen noch kolorimetrisch derart bestimmt, dass die p_H-Werte der Vergleichslösungen sorgfältig mit H_2-Elektroden bestimmt werden und das p_H der Hydrocarbonatlösung mit der Genauigkeit $\pm 0{\cdot}01$ mit diesen verglichen wird. Der Salzfehler wird rechnerisch berücksichtigt[2]).

Die Messanordnungen sind bereits von Kauko[3]) und später noch von Carlberg[4]) eingehend beschrieben worden. Es soll hier kurz erwähnt werden, dass die Elektroden sich in einem Bade von strömendem Öl (Fig. 1, schematische Darstellung) befanden, das in einem Thermostaten auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurde. Die

---

[1]) Zitiert nach Fajans-Schwartz, Elektrochem. **11** (1933) 51. [2]) Kolthoff, I. M., Säure-Basen-Indikatoren. 1932. S. 340 bis 354. [3]) Kauko, Y., Über den Wert der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **41**, Nr. 9. [4]) Carlberg, J. J., Bestämning av p_H-värdet i utspädda bikarbonatlösningar vid olika C_2O-tryck. Diss. Helsingfors 1935. Die Potentialmessungen mit der Glaselektrode unter Anwendung der Elektronenröhrenmethode. Maatal. tieteel. aikakausk.

Glasteile der Glaselektrode wurden ausserdem paraffiniert. Die Verbindung zwischen den einzelnen Elektroden wurde mit Agarhebern, die mit gesättigtem KCl gefüllt waren, hergestellt. Als Vergleichselektrode diente eine Chinhydronelektrode, die mit der sogenannten VEIBELschen Lösung versehen war (0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl).

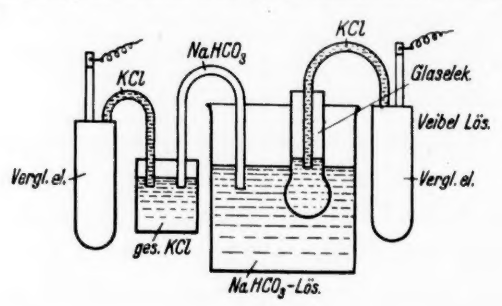


Fig. 1.

Das Asymmetriepotential der Glaselektrode wurde derart bestimmt, dass kurz nach der Messung die zu untersuchende Lösung durch eine gleich saure Pufferlösung, deren p_H mit einer Wasserstoffelektrode ganz genau gemessen wurde, ersetzt und das p_H der Pufferlösung mit der Glaselektrode ermittelt wurde. Der Unterschied zwischen den Angaben der Wasserstoff- und Glaselektrode wurde als Asymmetriepotential berücksichtigt.

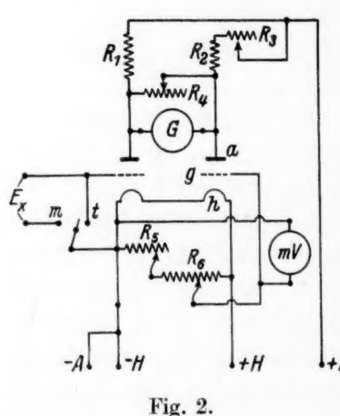


Fig. 2.

Die verschiedenen p_H-Bestimmungsmethoden wurden so geprüft, dass das p_H von Natriumbiphtalatlösungen verschiedener Konzentrationen und dasjenige vieler anderer Pufferlösungen nach allen diesen Methoden bestimmt wurde, wobei eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt wurde.

Das Kohlensäuregas wurde einem Stahlzylinder entnommen und bei der gegebenen Temperatur durch zwei Gaswaschflaschen geleitet, die dieselbe Hydrocarbonatlösung enthielten, deren p_H bestimmt werden sollte. Die Gasgeschwindigkeit war etwa 0·5 Liter/Std. Zur Herstellung der Lösungen wurde Natriumhydrocarbonat (Th. Schuchardt; zur Analyse mit Garantieschein) teils als solches, teils noch-

mals umkristallisiert verwandt. Zum Auflösen des Salzes wurde zweimal destilliertes Wasser angewandt. Die Potentialmessungen wurden nach der Elektronenröhrenmethode unter Verwendung der abgebildeten Schaltung (Fig. 2) ausgeführt. Die Messgenauigkeit war

$$\pm 0{\cdot}5 \text{ mV bei } 500—200 \text{ mV}$$

und

$$\pm 0{\cdot}1 \text{ mV bei } 200—100 \text{ mV}.$$

Die Messergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 5 wiedergegeben.

Tabelle 2.

$t = 25°$ C. $NaHCO_3$-Lösung. CO_2-Gehalt 99·5 %.

Na-Ionen-konzentration (*s*)	Chinhydronelektrode					Glaselektrode					Kolorim.	
	Barometer-druck (mm)	mV	Diffusions-potential (mV)	Korrigierte mV	p_H	Barometer-druck (mm)	mV	Asymmetrie-potential (mV)	Korrigierte mV	p_H	Barometer-druck (mm)	p_H
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$5\cdot10^{-5}$	757·5	117·0	0·7	117·7	4·07	757·5	117·5	−0·5	117·7	4·07	765·0	4·09
10^{-4}	746·0	123·5	0·7	124·2	4·18	746·0	123·5	−0·5	123·7	4·17	758·0	4·18
$5\cdot10^{-4}$	752·5	151·5	0·7	152·2	4·66	752·0	150·0	+0·5	151·2	4·64	747·5	4·62
10^{-3}	756·5	166·0	0·6	166·6	4·90	756·5	166·0	±0·0	166·6	4·90	743·5	4·87
$5\cdot10^{-3}$	748·0	207·0	0·3	207·3	5·59	748·0	206·0	±0·0	206·3	5·57	764·5	5·59
10^{-2}	750·0	222·0	—	222·0	5·84	750·0	222·0	+0·5	222·5	5·85	743·5	5·87
10^{-1}	756·0	273·5	—	273·5	6·71	749·5	275·0	−0·5	274·5	6·73	745·5	6·73

Tabelle 3.

$t = 18°$ C. $NaHCO_3$-Lösung. CO_2-Gehalt 99·5 %.

Na-Ionen-konzentration (*s*)	Chinhydronelektrode					Glaselektrode					Kolorim.	
	Barometer-druck (mm)	mV	Diffusions-potential (mV)	Korrigierte mV	p_H	Barometer-druck (mm)	mV	Asymmetrie-potential (mV)	Korrigierte mV	p_H	Barometer-druck (mm)	p_H
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$5\cdot10^{-5}$	758·5	112·5	0·7	113·2	4·04	758·5	113·0	−0·5	113·2	4·04	759·5	4·06
10^{-4}	758·0	117·0	0·7	117·7	4·12	758·0	118·5	−0·5	118·7	4·14	765·0	4·11
$5\cdot10^{-4}$	767·0	144·0	0·7	144·7	4·59	767·0	146·0	−1·5	145·2	4·60	765·0	4·57
10^{-3}	766·7	159·5	0·6	160·1	4·855	766·5	160·0	−0·5	160·1	4·85	760·0	4·87
$5\cdot10^{-3}$	743·0	198·0	0·3	198·3	5·52	743·0	198·0	+0·5	198·8	5·53	748·6	5·54
10^{-2}	765·0	213·5	—	213·5	5·78	765·0	214·0	+0·5	214·5	5·80	748·0	5·78
10^{-1}	760·5	265·5	—	265·5	6·68	760·5	266·5	−0·5	266·0	6·69	754·5	6·69

Tabelle 4.

$t = 12{\cdot}5°$ C. $NaHCO_3$-Lösung. CO_2-Gehalt 99·5 %.

Na-Ionen-konzentration (s)	Chinhydronelektrode					Glaselektrode					Kolorim.	
	Barometer-druck (mm)	mV	Diffusions-potential (mV)	Korrigierte mV	p_H	Barometer-druck (mm)	mV	Asymmetrie-potential (mV)	Korrigierte mV	p_H	Barometer-druck (mm)	p_H
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$5 \cdot 10^{-5}$	745·0	109·5	0·7	110·2	4·03	745·5	107·5	+0·5	108·7	4·00	755·0	4·05
10^{-4}	748·5	114·0	0·7	114·7	4·10	748·5	114·0	+0·5	115·2	4·11	758·5	4·10
$5 \cdot 10^{-4}$	756·5	141·0	0·7	141·7	4·58	754·0	139·5	+0·5	140·7	4·56	756·5	4·57
10^{-3}	749·5	154·5	0·6	155·1	4·82	749·0	154·5	+2·5	156·6	4·85	757·0	4·80
$5 \cdot 10^{-3}$	744·5	192·0	0·3	192·3	5·47	744·5	192·0	+0·5	192·8	5·48	748·5	5·48
10^{-2}	748·5	208·0	—	208·0	5·76	748·5	208·0	±0·0	208·0	5·76	763·5	5·76
10^{-1}	749·0	258·5	—	258·5	6·65	750·0	258·0	+0·5	258·5	6·65	761·0	6·66

Tabelle 5.

$t = 0°$ C. $NaHCO_3$-Lösung. CO_2-Gehalt 99·5 %.

Na-Ionen-konzentration (s)	Chinhydronelektrode					Glaselektrode					Kolorim.	
	Barometer-druck (mm)	mV	Diffusions-potential (mV)	Korrigierte mV	p_H	Barometer-druck (mm)	mV	Asymmetrie-potential (mV)	Korrigierte mV	p_H	Barometer-druck (mm)	p_H
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$5 \cdot 10^{-5}$	748·0	101·0	0·7	101·7	3·96	748·0	99·0	+2·0	101·7	3·96	—	—
10^{-4}	746·5	105·0	0·7	105·7	4·03	746·5	104·5	+1·5	106·7	4·05	—	—
$5 \cdot 10^{-4}$	744·5	129·0	0·7	129·7	4·48	744·5	127·5	+1·5	129·7	4·48	—	—
10^{-3}	756·5	142·0	0·6	142·6	4·72	756·5	142·5	+1·0	144·1	4·73	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	761·0	177·5	0·3	177·8	5·36	761·0	179·5	−0·5	179·3	5·39	—	—
10^{-2}	764·0	193·0	—	193·0	5·65	764·0	192·0	+0·5	192·5	5·64	—	—
10^{-1}	758·0	241·0	—	241·0	6·54	758·0	243·0	−1·0	242·0	6·56	—	—

Die Gleichung (1) kann auf folgende Form gebracht werden:

$$K_s \cdot c_0 = f_3 \cdot [\overline{H}^+ \cdot (s + \overline{H}^+ - \overline{OH}^-)] / P.$$

Die rechte Seite soll also konstant sein und kann jetzt ermittelt werden, da ja $\overline{H}^+$ bzw. p_H, s und P bekannt sind, und da $\overline{H^+ \cdot OH^-} = \text{const}$ und $\overline{H}^+ = f_1 \cdot H^+$ ist. f_1 und f_3 werden nach Debye-Hückel[1]) ermittelt.

Wir stellen die Rechnungen in den Tabellen 6 bis 9 zusammen.

[1]) Zitiert nach Clark, W. M., The determination of hydrogen ions. 1928. S. 489.

Tabelle 6. $t = 25°$ C. CO_2-Gehalt 99·5%.

s	$-\log P$	$-\log H^{\cdot}$	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$	$-\log K_s \cdot c_0$	Mittelwert
$5 \cdot 10^{-5}$	0·018	4·07	3·866	0·006	7·924	
10^{-4}	0·025	4·175	3·775	0·007	7·932	7·927
$5 \cdot 10^{-4}$	0·020	4·65	3·282	0·012	7·924	
10^{-3}	0·019	4·90	2·995	0·016	7·882	

Tabelle 7. $t = 18°$ C. CO_2-Gehalt 99·5%.

s	$-\log P$	$-\log H^{\cdot}$	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$	$-\log K_s \cdot c_0$	Mittelwert
$5 \cdot 10^{-5}$	0·011	4·04	3·847	0·006	7·882	
10^{-4}	0·011	4·13	3·756	0·007	7·882	7·882
$5 \cdot 10^{-4}$	0·006	4·595	3·280	0·012	7·881	
10^{-3}	0·006	4·853	2·994	0·016	7·857	

Tabelle 8. $t = 12·5°$ C. CO_2-Gehalt 99·5%.

s	$-\log P$	$-\log H^{\cdot}$	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$	$-\log K_s \cdot c_0$	Mittelwert
$5 \cdot 10^{-5}$	0·017	4·015	3·83	0·006	7·834	
10^{-4}	0·014	4·105	3·745	0·007	7·843	7·842
$5 \cdot 10^{-4}$	0·011	4·57	3·278	0·012	7·849	
10^{-3}	0·014	4·835	2·993	0·016	7·839	

Tabelle 9. $t = 0°$ C. CO_2-Gehalt 99·5%.

s	$-\log P$	$-\log H^{\cdot}$	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$	$-\log K_s \cdot c_0$	Mittelwert
$5 \cdot 10^{-5}$	0·013	3·96	3·793	0·006	7·746	
10^{-4}	0·013	4·04	3·715	6·007	7·749	7·748
$5 \cdot 10^{-4}$	0·014	4·48	3·273	0·012	7·751	
10^{-3}	0·004	4·725	2·992	0·016	7·729	

Die Tabellen zeigen, dass das Produkt $K_s \cdot c_0$ für die drei ersten Konzentrationen im Rahmen der Versuchsfehler sehr schön konstant bleibt, dass es aber bei der Konzentration 10^{-3} nicht mehr konstant ist. Dieses muss wohl so ausgelegt werden, dass die Theorie von Debye-Hückel bei der Konzentration 10^{-3} in diesem Falle nicht mehr voll gültig ist. Deswegen haben wir den Mittelwert der Konstanten jeweils aus diesen drei ersten Werten berechnet.

In der Tabelle 10 haben wir diese Mittelwerte nebst den entsprechenden c_0-Werten[1]) zusammengestellt und daraus den k_s-Wert berechnet. Zum Vergleich haben wir die $\log k_s$-Werte von Kendall danebengestellt. Es lässt sich jetzt feststellen, dass die Werte Kendalls mit den unseren glänzend übereinstimmen.

[1]) Bohr, Chr., Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoeffizienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Ann. Physik u. Chem. Neue Folge **68**, 500.

Tabelle 10.

	25°	18°	12·5°	0°
$-\log K_s \cdot c_0$ . .	7·927	7·882	7·842	7·748
$-\log c_0$	1·467	1·380	1·306	1·114
$-\log K_s$	6·460	6·502	6·536	6·634
KENDALL . . .	6·458	6·506	—	6·650
Differenz	− 0·002	+ 0·004	—	+ 0·016

Die meisten Messungen sind mit der Messgenauigkeit ±0·25 mV entsprechend $p_H = \pm 0{\cdot}005$ ausgeführt worden. Bei der praktischen Ausführung der Messungen haben wir darauf geachtet, dass alle Bestimmungen ein und desselben Wertes auf 0·01 reproduzierbar sein müssen. Wenn nun mehrere Messungen vorliegen, so wird der Mittelwert doch auf 0·005 genau sein, wie auch aus den Werten der Konstanten (Tabellen 6 bis 9) ersichtlich ist.

KENDALL hat ebenso wie wir für c_0 die auch von KAUKO und KOMMUSAAR[1]) bestätigten Werte von BOHR[2]) angewandt. Die Löslichkeit der Kohlensäure ist übrigens nach unserer Auffassung nicht, wie einige Autoren annehmen, von der Geschwindigkeit[3]) abhängig, womit das CO_2-Gas durch die Lösung geleitet wird, wenn nur darauf geachtet wird, dass die Temperatur des Gases und der Lösung genau konstant bleibt[4]).

Die ausserordentlich gute Übereinstimmung, die jetzt zwischen den k_s-Werten aus den Leitfähigkeits- und Potentialmessungen hergestellt ist, ist insofern überraschend, als das Diffusionspotential nur eine, in unseren Verhältnissen sehr unsichere, rechnerische Berücksichtigung gefunden hat, und als das p_H der VEIBELschen Lösung danach bei den Temperaturen 0° bis 25° praktisch konstant = 2·08 sein sollte.

Nachdem wir unsere Versuche abgeschlossen hatten, ist eine Arbeit von SHEDLOVSKY und MAC INNES[5]) und eine von MAC INNES

[1]) KAUKO, Y. und KOMMUSAAR, H., Einige Entsättigungsversuche wässeriger Kohlensäurelösungen. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **39**, Nr. 8 (1934) 13 bis 17. [2]) BOHR, CHR., Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoeffizienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Ann. Physik u. Chem. Neue Folge **68**, 500. [3]) MAC INNES, D. und BELCHER, D., The thermodynamic ionization constants of carbonic acid. J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2630. [4]) KAUKO, Y., Ein Apparat zur potentiometrischen Bestimmung der Luftkohlensäure. Z. angew. Chem. **48** (1935) 539. [5]) SHEDLOVSKY und MAC INNES, The First Ionization Constant of Carbonic Acid, 0 to 38°, from Conductance Measurments. J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1705.

und BELCHER[1]) erschienen, von denen die Erstgenannten durch Leitfähigkeitsmessungen, und die Letzteren potentiometrisch die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure ermittelt haben. In diesen Arbeiten wird der Wert:

$$k_s = 4{\cdot}31 \cdot 10^{-7}$$

bei 25° C gefunden. Da der Wert von KENDALL, der von uns und vielen anderen Forschern bestätigt worden ist, nur:

$$k_s = 3{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$$

ist, so liegt hier ein fürs erste unerklärlicher Widerspruch vor. Einen ähnlichen Fall hat aber bereits WILKE[2]) festgestellt und genauer studiert. WILKE hat die Beobachtung gemacht, dass die Leitfähigkeit der Kohlensäurelösung beim Stehen durch Einwirkung des Lichtes, des elektrischen Stromes und der Metalle zunimmt. Nach WILKE hängt diese Erscheinung mit einer Störung zusammen, die durch rasches Arbeiten vermieden werden kann. KAUKO[3]) hat dann darauf aufmerksam gemacht, dass auch die Werte von SHEDLOVSKY und MACINNES mit dieser Erscheinung zusammenhängen können. Die potentiometrischen Ergebnisse von MACINNES und BELCHER wieder beruhen auf einem Extrapolationsverfahren, das schwerlich zuverlässige Werte liefert, wie wir bereits früher auseinandergesetzt haben[4]).

[1]) MACINNES und BELCHER, The Thermodynamic Ionization Constants of Carbonic Acid at 38° from Electromotive force measurments. J. Amer. chem Soc. 57 (1935) 1683. [2]) WILKE, E., Zur Kenntnis wässeriger Kohlensäurelösungen. Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921) 365. [3]) KAUKO, Y., Eigenartiges Verhalten der wässerigen Kohlensäurelösungen. Suomen Kemistilehti (B) **11** (1935) 39. [4]) KAUKO, Y. und CARLBERG, J., Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 141 bis 149.

Kinetik und Mechanismus der Reaktion zwischen Ferroion und salpetriger Säure bzw. Salpetersäure.

Von

Erich Schröer.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 36.)

Die Kinetik der Reaktion zwischen Ferroion und salpetriger Säure wurde untersucht, indem in kurzen Zeitabständen dem Reaktionsgemisch Proben entnommen wurden, in denen die Reaktion durch Zusatz von Harnstoff zum sofortigen Stillstand gebracht wurde.

Es zeigte sich, dass Ferroion weder mit Nitrition, noch mit freier salpetriger Säure reagiert, sondern nur mit ungeladenem NO_2. Aus den Reaktionsordnungen in bezug auf Ferro, salpetriger Säure und Stickoxyd ergab sich folgende Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{k'[HNO_2]^2 \cdot [Fe^{2+}]}{[NO]}.$$

In dieser ist k' das Produkt einer reinen Geschwindigkeitskonstanten k und den Wurzeln zweier Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1 = \frac{[N_2O_4] \cdot [NO_4]^2}{[HNO_2]^4} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}.$$

Von der Konzentration an Ferri ist die Geschwindigkeit unabhängig, von der Konzentration der H^+-Ionen hängt sie nur insofern ab, als diese die Dissoziation der salpetrigen Säure beeinflusst.

Unter Beachtung der zwischen HNO_2, NO, N_2O_4 und NO_2 herrschenden Gleichgewichte lautet das Reaktionsschema:

$$2\,HNO_2 \rightleftarrows NO_2 + NO + H_2O$$

$$Fe^{2+} + NO_2 \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + NO_2'$$

$$NO_2' + H^+ \rightleftarrows HNO_2.$$

Es sieht als wesentlichsten Vorgang die bimolekulare Reaktion zwischen Fe^{2+} und NO_2 vor, in der die eigentliche Oxydation liegt; jeder Stoss führt hierbei zum Erfolg. Die trimolekulare Reaktion zwischen Fe^{2+} und N_2O_4 lässt sich für die hier vorliegenden Konzentrationen ausschliessen.

Die eigenartigen Reaktionsverläufe: Nach normalem Beginn eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die erst kurz vor dem Ende des Umsatzes wieder abnimmt, muss nun folgendermassen gedeutet werden. Das in der Reaktion entstehende NO hemmt diese dadurch, dass es die Konzentration des NO_2 herabsetzt; dies um so mehr, als es zunächst nahezu völlig in der flüssigen Phase verbleibt. Mit der Abnahme des Fe^{2+} verändert sich das Verteilungsverhältnis des NO sehr zu ungunsten der flüssigen Phase. Der Erfolg ist eine erhebliche Reaktionsbelebung.

Ähnliche Erfahrungen wurden für die durch Nitrit katalysierte Reaktion zwischen Ferro und Salpetersäure gemacht. Die Deutung ist analog, nur dass hier eine chemische Aufzehrung des NO stattfindet.

Es wird vermutet, dass hier ein allgemeineres Prinzip der Kinetik vorliegt, und es werden Hinweise dafür gegeben, dass sich vielleicht noch weitere Reaktionen darauf zurückführen lassen.

Einleitung.

In der früheren Mitteilung: „Die Grundlagen der ‚Ringprobe' zum Nachweis der Nitrationen"[1]) konnte ich zeigen, dass in gewissen Konzentrations- und Temperaturgrenzen Ferroionen mit Salpetersäure praktisch nicht reagieren, sondern hierzu erst einer Katalyse durch Nitritionen bedürfen. Ich vermutete, dass die Katalyse der salpetrigen Säure darin besteht, dass sie mit der Salpetersäure so in Reaktion tritt, wie es der bekannte und gut untersuchte[2]) Vorgang:

$$HNO_3 + HNO_2 \rightarrow N_2O_4 + H_2O \qquad \text{(Ia)}$$

zeigt. Vom Stickstofftetroxyd geht, wie gleich ersichtlich wird, die Oxydation und Katalysatorrückbildung aus.

Im Fall der Ringprobe wurde die erstmalige spurenweise Entstehung von salpetriger Säure aus einem thermischen Zerfall der Salpetersäure in der heißen, starksauren und wasserarmen Grenzzone vermutet, die überdies auch dem Ablauf der Reaktion (Ia) günstig sein musste.

Das so oder so gebildete Stickstofftetroxyd steht zusammen mit dem aus der Oxydation der Ferroionen durch salpetrige Säure sich bildenden Stickoxyd:

$$Fe^{2+} + HNO_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO + H_2O \qquad \text{(IIa)}$$

im Gleichgewicht mit salpetriger Säure:

$$N_2O_4 + 2NO + 2H_2O \leftrightarrows 4HNO_2$$

und bildet so den Katalysator zurück.

Für den Verbrauch der salpetrigen Säure ergaben sich die durch die Umsatzgleichungen (Ia) und (IIa) gegebenen Möglichkeiten. Es schien dabei, dass die Reaktion (IIa) erheblich schneller verläuft als Reaktion (Ia), denn nur durch grosse Massenwirkung von Salpetersäure oder Nitration war es zu vermeiden, dass die Oxydation des Ferro dadurch unvollständig blieb, dass durch den schnellen Vorgang (IIa) sich die Reaktion ihres Katalysators selber beraubt.

---

[1]) Schröer, E., Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931) 382. [2]) Abel, E. und Schmid, H., Z. physik. Chem. (A) **136** (1928) 135.

Jedoch verläuft auch die Reaktion mit salpetriger Säure unvollständig, oder die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur am Anfang der Reaktion gross. Dieses Ergebnis musste erfolglosen Versuchen entnommen werden, die dazu angestellt waren, auf der Umsetzung nach Gleichung (IIa) ein titrimetrisches Verfahren der Nitritbestimmung zu gründen, indem das unverbrauchte Ferro manganometrisch zurückgemessen wird; die zurücktitrierte Menge war auch nach längeren Reaktionszeiten um wechselnde Beträge zu gross. Nach diesen Ergebnissen stieg die Vermutung auf, dass vielleicht gar nicht salpetrige Säure, sondern das Stickstofftetroxyd das eigentliche, oxydierende Agens sei:

$$2Fe^{2+} + N_2O_4 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2NO_2'. \qquad \text{(III)}$$

Denn ein Verlauf nach Gleichung (IIa) liess schwer eine Reaktionshemmung verstehen, wohl aber eine Reaktion mit dem Oxyd, dessen Konzentration vom Partialdruck des Stickoxyds abhängen musste (siehe S. 24).

Diese erste — und wie sich endgültig herausstellte — auch richtige Annahme über das eigentliche oxydierende Agens liess sich zuerst experimentell nicht stützen. Es wurde vielmehr nach Zwischenprodukten der Reaktion gesucht, ein Unternehmen, das, wie wir nun wissen, erfolglos bleiben musste. Diese Versuche (gemeinsam mit G. Seipel) wurden nach einiger Zeit abgebrochen.

Nach längerer Pause nahm ich die Untersuchung unter anderem Gesichtspunkt wieder auf (in experimenteller Zusammenarbeit mit E. Engelmann); wie sich bald herausstellte, war es das in der Reaktion (IIa) entstehende Stickoxyd, das die Reaktionsverhältnisse unübersichtlich gestaltete, und zwar besonders durch seine Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen.

E. Abel und H. Schmid haben anlässlich ihrer Untersuchung über den Zerfall der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd[1]) auf die grosse Bedeutung dieses Umstandes hingewiesen und durch schnelles und intensives Schütteln des Reaktionsgefässes eine vorzügliche Methode zur Behebung der hartnäckigen Übersättigung angegeben. Sie waren so imstande, aus dem fast augenblicklich eingestellten Stickoxyd-Gleichgewichtsdruck den Reaktionsfortschritt erkennen zu können. Leider war es nicht möglich, eine solche Arbeitsweise auf unsere Versuche anzuwenden: Da ein Teil des Stickoxyds an Ferroion gebunden wird, kann der Reaktionsfortschritt

[1]) Abel, E. und Schmid, H., Z. physik. Chem. (A) **134** (1928) 279.

nicht manometrisch verfolgt werden, sondern es mussten in kurzen Zeitabschnitten Proben zur analytischen Bestimmung gezogen werden. Diese Zeitabschnitte sind, besonders im Anfang der Reaktion, so kurz, dass die beim Schütteln erforderlichen Zeiten für die Überwindung der mechanischen Trägheitsmomente einer Schüttelapparatur nicht ausreichten. So blieb nur die unvollkommenere Methode der Durchströmung oder Durchrührung. Wir vermuten zwar, dass sich auch bei dieser Arbeitsweise etwa das Gleichgewicht mit der Gasphase eingestellt hat (vgl. hierzu die Versuche von S. **33/34**), wissen es aber nicht. Beim grössten Teil der Versuche haben wir darauf verzichtet, unter konstanten Stickoxyddrucken zu arbeiten, haben es im allgemeinen vielmehr für ratsamer gehalten, die jeweils in der Lösung sich befindende Stickoxydmenge zu messen, da ja diese hauptsächlich von Interesse ist.

Vorläufige Betrachtung des Reaktionsbildes: Ferroion + salpetrige Säure.

Die Reaktion zwischen Ferroion und Nitrit verläuft nur in saurer Lösung, man kann danach vermuten, dass nicht Nitrition, sondern die freie Säure an der Reaktion beteiligt ist; auch die durchaus im messbaren Gebiet liegende Reaktionsgeschwindigkeit deutet darauf hin (reine Ionenreaktionen pflegen mit bislang nicht messbar grosser Geschwindigkeit zu verlaufen)[1].

Die analytische Untersuchung der Reaktion zwischen Ferroionen und salpetriger Säure gibt als Hauptreaktionsprodukte Ferriion und Stickoxyd und einen nahezu quantitativen Ablauf nach Gleichung (IIa):

$$Fe^{2+} + HNO_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO + H_2O. \qquad \text{(IIa)}$$

Es ist möglich, dass sich der nicht ganz quantitative Ablauf aus einer zuletzt nur noch sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit herleitet; es mag aber auch sein, dass kleine Seitenreaktionen vorhanden sind. Deshalb und wegen des Interesses an Zwischenprodukten der Reaktion wurde die Suche auf weitere Reaktionsprodukte und zwar auf Stickoxydul, Nitroxyl, untersalpetrige Säure und Salpetersäure gerichtet; alle liessen sich innerhalb analytischer Mengen nicht auffinden. Die Abwesenheit von Salpetersäure war uns dabei über-

[1]) Moelwyn-Hughes, E. A., The Kinetics of Reactions in Solution. Oxford 1931. S. 170.

raschend. Der Vorgang nach Gleichung (Ib) (S. 25) findet also in grösserem Umfange nicht statt.

Wenn die Reaktion entsprechend dem Ansatz (IIa) in einem Akt abläuft, oder in zwei:

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{2+} + HNO_2 \rightarrow Fe^{3+} + NO + OH^- \\ H^+ + OH^- \rightarrow H_2O, \end{array}\right\} \quad \text{(IIb)}$$

so muss man eine direkte Proportionalität mit den Konzentrationen der Ferroionen und der salpetrigen Säure erwarten, eine Abhängigkeit von der Konzentration des Wasserstoffions unter Umständen nur insoweit sie die Konzentration der undissoziierten salpetrigen Säure bestimmt. Von der Konzentration der Ferriionen und dem Partialdruck des Stickoxyds muss die Geschwindigkeit unabhängig sein, wenn keine Rückreaktion erfolgt.

Hierzu angestellte Versuche zeigten, dass Ferriionen keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit nehmen. Über die Rolle des Stickoxyds konnte anfangs keine eindeutige Aussage gemacht werden; im allgemeinen wirkte es hemmend, doch war sein Einfluss nicht immer klar zu erkennen[1]). Wenn somit einerseits die Möglichkeit einer direkten Rückreaktion ausgeschlossen war, so konnte doch andererseits ein so einfaches Schema wie (IIa) oder (IIb) auch nicht zutreffend sein. Wir müssen uns nach den möglichen Reaktionen zwischen salpetriger Säure und Stickoxyd umsehen.

Hier fällt unsere Aufmerksamkeit sogleich auf die von E. Abel und H. Schmid ausgeführten Untersuchungen über die Kinetik der salpetrigen Säure[2]), deren Bildung und Zerfall vom Partialdruck des Stickoxyds abhängig ist. Das erklärt sich aber daher, dass salpetrige Säure mit seinem Anhydrid im Gleichgewicht steht; Abel und Schmid formulieren das so:

$$4\,HNO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O; \quad K_1 = \frac{[N_2O_4]\cdot p^2_{NO}}{[HNO_2]^4}.$$

[1]) Wir arbeiteten anfangs mit durchströmenden Gasen und fanden dabei, dass Stickoxyd aus den Lösungen durch Kohlendioxyd rascher verdrängt wird als durch Stickstoff; wir verwendeten später, als wir uns überzeugt hatten, dass auch so keine Luft in das Reaktionsgefäss eindringt, nicht mehr durchströmende Gase; die schnellere Verdrängung durch Kohlendioxyd machten wir uns bei der Analyse der Proben zunutze. [2]) Abel, E. und Schmid, H., Kinetik der salpetrigen Säure. I und II: Z. physik. Chem. (A) **132** (1928) 155; III: Z. physik. Chem. **134** (1928) 279; IV: Z. physik. Chem. **136** (1928) 135; V mit Babad: Z. physik. Chem. **136** (1928) 419; VI: Z. physik. Chem. **136** (1928) 430; VII mit Römer, E., Z. physik. Chem. **148** (1930) 337.

Das Stickstofftetroxyd hydrolysiert in Umkehrung von Vorgang (Ia):

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3; \qquad \text{(Ib)}$$

die Geschwindigkeit dieser Reaktion (Ib) bestimmt die Zerfallsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure, da sich das Gleichgewicht, in dem das Stickstofftetroxyd entsteht, augenblicklich einstellt. Es liegt nun nahe, für die Oxydation des Ferroions durch salpetrige Säure in der Dissoziation der salpetrigen Säure in die Oxyde einen wesentlichen Teilvorgang des Gesamtvorganges zu sehen und im Stickstofftetroxyd bzw. in verdünnten Lösungen im Stickstoffdioxyd das eigentlich oxydierende Agens zu erblicken. Dann würden als Reaktionsfolgen denkbar werden:

$$4\,HNO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O,$$

$$2\,Fe^{2+} + N_2O_4 + 2\,H^+ \xrightarrow{k_1} 2\,Fe^{3+} + 2\,HNO_2 \qquad \text{(IIIa)}$$

oder

$$\left.\begin{array}{l} 2\,Fe^{2+} + N_2O_4 \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,NO_2', \\ 2\,NO_2' + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,HNO_2 \end{array}\right\} \qquad \text{(IIIb)}$$

bzw. mit Berücksichtigung der Stickstofftetroxyddissoziation:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2; \quad K_2 = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]},$$

$$Fe^{2+} + NO_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + HNO_2 \qquad \text{(IIIc)}$$

oder

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{2+} + NO_2 \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + NO_2', \\ NO_2' + H^+ \leftrightarrows HNO_2, \end{array}\right\} \qquad \text{(IIId)}$$

woraus sich die Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{d\,Fe^{3+}}{dt} = \frac{k_1 \cdot K_1 \cdot [HNO_2]^4 \cdot [Fe^{2+}]^2 \cdot [H^+]^2}{p_{NO}^2}$$

bzw.

$$\frac{d\,Fe^{3+}}{dt} = \frac{k_2 \cdot (K_1 \cdot K_2)^{1/2} \cdot [HNO_2]^2 \cdot [Fe^{2+}]}{p_{NO}}$$

oder mit

$$k' = \frac{k_2 \cdot (K_1 \cdot K_2)^{1/2} \cdot \alpha_{(NO)}}{RT} : \quad \frac{d\,Fe^{3+}}{dt} = k' \frac{[HNO_2]^2 \cdot [Fe^{2+}]}{[NO]}$$

ergeben.

Die Untersuchung der Ordnung der Reaktion in bezug auf Ferroion, Wasserstoffion und besonders auf salpetrige Säure und Stickoxyd musste das Reaktionsbild aufhellen können.

Die Anordnung der Versuche.

Nach vergeblichen Versuchen, den Reaktionsverlauf kolorimetrisch oder spektralphotometrisch zu verfolgen, wurde, wie schon erwähnt, eine Abzapfmethode angewandt. Das Reaktionsgemisch

wird in einer wie in Fig. 1 dargestellten Apparatur hergestellt: Das Reaktionsgefäss *R* wird vollständig mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt; diesem ist eine so berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt, dass nach Herstellung des endgültigen Lösungsvolumens die für den Versuch angesetzte Säurekonzentration vorhanden ist. Stickstoff, dem durch Verweilen über weissem Phosphor in den Flaschen *N* der Sauerstoff bis auf ganz geringe Spuren[1]) entzogen

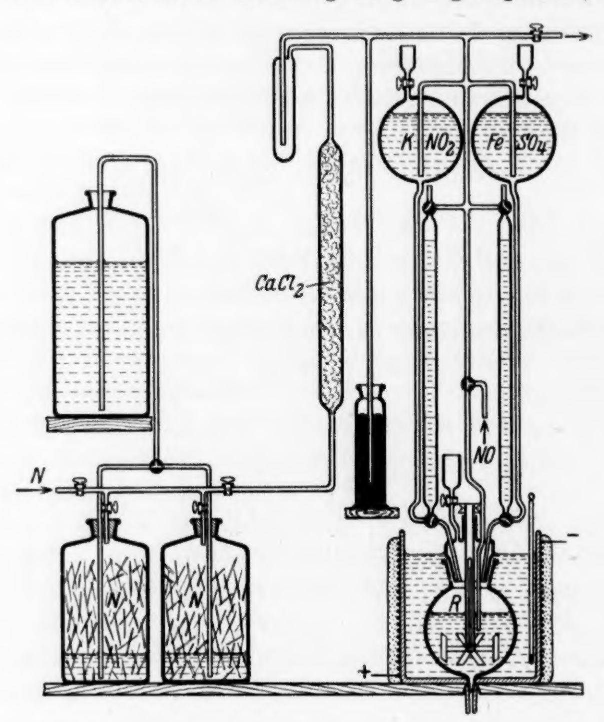


Fig. 1.

ist, perlt einige Zeit durch diese Lösung und drückt schliesslich von ihr eine bestimmte Menge heraus. Durch den Stickstoff werden dann aus den Vorratskugeln — die mit $FeSO_4$ bezeichnete enthält $^1/_{10}$ norm. Mohrsches Salz in $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure, die mit KNO_2 bezeichnete enthält $^1/_{10}$ norm. Kaliumnitritlösung — die Büretten gefüllt und so bestimmte Lösungsmengen in das Reaktionsgefäss zu der schon vorhandenen Säure hinzugedrückt, und zwar zuerst die Ferrolösung und,

[1]) $[O_2] \sim 0{\cdot}002\%$. v. Wartenberg, H., Z. Elektrochem. **36** (1930) 296.

nachdem diese gut verrührt ist, sodann die Nitritlösung. Wenn etwa $^2/_3$ des Volumens der Nitritlösung eingelaufen ist (Gesamtdauer 10 bis 20 Sekunden), wird die Zeit genommen. Die Wahl dieses Zeitpunktes hat sich erfahrungsgemäss als die beste ergeben, insofern als sie auch der Vermischungsdauer Rechnung trägt.

1 bis 2 Sekunden danach wird die erste Probe gezogen. Diese und die folgenden Proben werden, nach Kubikzentimetern genau bemessen, oder in anderen Versuchen abgewogen, durch Stickstoff aus dem Reaktionsgefäss herausgedrückt; sie laufen in eine Mischung von Harnstoff und Schwefelsäure[1]). Die Reaktion zwischen Harnstoff und salpetriger Säure verläuft rasch, es ist somit nur Sache der Massenwirkung, die Vernichtung der salpetrigen Säure praktisch augenblicklich zu gestalten. Durch die gezogenen Proben wird 10 bis 15 Minuten lang Kohlenoxyd geleitet[2]), sodann wird die Probe weitere 10 bis 15 Minuten im Kohlendioxydstrom gekocht und schliesslich in ihm wieder abgekühlt. Durch Titration mit Permanganat wird noch vorhandenes Ferroion gemessen. (Versuche, die Menge des gebildeten Ferriions jodometrisch zu messen, misslangen durch die doch schon zu grosse Schwefelsäurekonzentration.) Von der Sicherheit unserer Methode haben wir uns überzeugt durch besondere Versuche, die zeigten, dass das Abstoppen für unsere Zwecke tatsächlich momentan und vollkommen ist, dass ferner Ferrolösung durch Kochen mit Harnstoff und Schwefelsäure in den angewandten Zeiten nicht verändert wird, und dass schliesslich der durch den Harnstoff verursachte Permanganatverbrauch sehr gering ist (er wurde überdies in jeder Reihe bestimmt und berücksichtigt). So ergab sich durch diese Titration die zur Zeit des Stoppens noch vorhandene Ferromenge und aus der Differenz gegen die ursprüngliche Menge die Menge des gebildeten Ferriions.

Beide Annahmen über den Reaktionsverlauf (IIIa) und (IIId) fordern für ein umgesetztes g-Äqu. Ferroion ein Mol verschwindende salpetrige Säure und ein g-Atom verschwindendes Wasserstoffion; aus der Menge des noch vorhandenen wird die jeweilige Konzentration der Wasserstoffionen und der salpetrigen Säure unter Berücksichtigung ihres elektrolytischen Dissoziationsgrades errechnet[3]).

---

[1]) 250 g Harnstoff puriss. + 110 cm³ konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. [2]) Siehe Anm. 1, S. 24. [3]) $K_{298\cdot1^\circ} = 0{\cdot}00045$. SCHÜNEMANN, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1900) 528.

Das Stickoxyd wird stöchiometrisch zum Ferriion gebildet; da es jedoch nur in Lösungen mit grossem Überschuss an Ferro als nahezu vollständig absorbiert gelten kann, muss es bei allen anderen Versuchen gesondert bestimmt werden. Wir verfuhren erst so, dass wir gleichzeitig zwei Proben zogen, eine für die Ferrobestimmung und eine für die Bestimmung des Stickoxyds. In dieser wurde das Stickoxyd nicht ausgekocht, sondern sofort mit Permanganat Ferro + Stickoxyd titriert; die Differenz beider Bestimmungen ergab die Menge Stickoxyd. Später haben wir Stickoxyd und Ferro in einer Probe bestimmt und verfuhren dabei folgendermassen: Die gestoppte Probe wurde sogleich mit einer Vorlage (Ringelwaschflasche) von angesäuertem Permanganat verbunden[1]), Kohlendioxyd im langsamen Strom durchgeleitet, nach etwa $^1/_4$ Stunde in ein siedendes Wasserbad gesetzt und etwa $^1/_2$ Stunde bei 100° gehalten[2]). Dabei wird das Stickoxyd, ohne sich vorher wesentlich oxydieren zu können, ziemlich quantitativ in die Vorlage überführt, in der es durch Zurücktitration des Permanganats bestimmt wird.

Die Stickoxydbestimmung hat die Hauptschwierigkeiten geboten. Wenn auch beim Ziehen der Proben so verfahren wurde, dass Gasentbindung tunlichst vermieden wurde, so ist diese immerhin nicht ganz ausgeschlossen und ihrer Grösse nach schwer zu schätzen. Des öfteren sind die Mengen auch sehr gering gewesen und schon daher ihre Bestimmung mässig genau. Versuche, bei denen mehr als eine Stickoxydbestimmung augenscheinlich zu niedrig ausgefallen war (um 10 oder mehr Prozent; alle Fehler liegen in der Richtung, zu wenig Stickstoff zu finden), wurden verworfen.

Trotz der grösseren Unsicherheit, die die Stickoxydbestimmung gegenüber der Ferrobestimmung in sich trägt, halten wir diese doch für soweit gesichert, dass Zweifel aus diesem Grunde an der Auswertung nicht aufkommen können (glücklicherweise geht das Stickoxyd, wie sich später zeigt (S. 38), nur mit der ersten Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung ein).

---

[1]) Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl. Bd. I, S. 297. [2]) Kochen auf freier Flamme empfahl sich nicht in diesen Fällen, weil der in die Permanganatvorlage reichlich übergeführte Dampf hier Braunstein abscheiden lässt.

Ergebnisse der Vorversuche.

Die Vorversuche sollten die allgemeinen Reaktionsbedingungen herausstellen. Hier wird von ihnen nur insoweit berichtet, als ihre Ergebnisse für die spätere Untersuchung von Belang geworden sind. Die für eine kinetische Verfolgung der Reaktion noch brauchbaren oberen Konzentrationsgrenzen waren:

für Ferroion: 0·05 g-Äqu./Liter; darüber hinaus wird die Reaktionsgeschwindigkeit zu gross, der Einfluss der nicht genau bekannten Aktivitätskoeffizienten zu erheblich,

für salpetrige Säure: 0·02 Mol/Liter; darüber hinaus sind die Lösungen von salpetriger Säure nicht mehr ausreichend beständig,

für die überschüssige Säure keine eigentliche obere Grenze, da sie die Geschwindigkeit wenig beeinflusst, wohl aber eine untere von etwa 25% der salpetrigen Säure, da Versuche mit kleineren Mengen an Reproduzierbarkeit stark einbüssen.

Aber erst bei Konzentrationen von einigen Millimolen/Liter sind die Bedingungen so, dass die Versuche sich durch gute Reproduzierbarkeit auszeichnen; hier ist es auch leichter, gleiche Stickoxydkonzentrationen zu halten, wovon die Reproduzierbarkeit sehr abhängig ist. Im allgemeinen macht es keinen Unterschied, ob ein Reaktionsverlauf aus e i n e m Ansatz durch Abzapfen oder aus einer Anzahl von Einzelversuchen dargestellt wird. War hiernach schon zu vermuten, dass die Reaktion homogen ist, soweit man von der Stickoxydentbindung absieht, so machten dies Versuche, in denen das Reaktionsgefäss mit Glaskugeln zur Vergrösserung der Oberfläche gefüllt wurde, zur Gewissheit. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als nicht beträchtlich, eine besonders peinliche Überwachung der Thermostatentemperatur war nicht erforderlich. Die Rührgeschwindigkeit war insofern von Bedeutung, als bis zu einer bestimmten Umdrehungszahl die Stickoxydentbindung und damit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr erheblich, aber deutlich anwächst[1]), oberhalb dieser Grenze scheint sie hiervon nicht mehr abhängig zu sein; bei den Versuchen wurde diese angewendet. In gleichem Sinne einer Reaktionsbeschleunigung wirkt das Durchleiten von Stickstoff; abgesehen von einigen dazu angestellten Versuchen wurde dies vermieden und nur soviel Stickstoff

[1]) ABEL, E. und SCHMID, H., Z. physik. Chem. (A) **134** (1928) 283.

über die Oberfläche der Flüssigkeit gedrückt, als zum Ausbringen der Proben erforderlich war.

Bei den Versuchen stellten sich je nach Bedingung vier qualitativ verschiedene Abläufe heraus: Bei stark überschüssigem Ferro ist die Reaktionsgeschwindigkeit für eine messende Verfolgung zu gross, bei mässigem Überschuss an salpetriger Säure ist sie anfangs sehr gross, wird dann aber rasch so klein, dass die Reaktion nur sehr langsam fortschreitet. Die den Gesamtverlauf darstellende Kurve I in Fig. 2

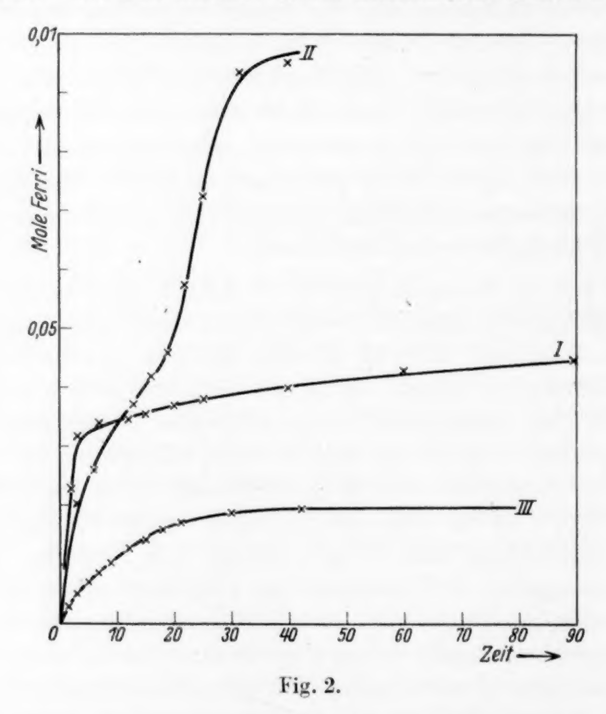


Fig. 2.

scheint aus zwei nahezu geraden Ästen zusammengesetzt. Bei etwa äquivalenten Mengen setzt nach anfänglich flottem Verlauf eine Verzögerung ein, die aber nach einiger Zeit aufgehoben wird, denn die Reaktionsgeschwindigkeit wird wieder grösser. Es entsteht so der sesselartige Kurvenzug II. Nach dem (ersten) Wendepunkt beginnt die durch die Ferro—Stickoxydverbindung gefärbte Lösung aufzuhellen. Es schien zunächst diese Anlagerung von Stickoxyd an Ferro für die Verzögerung verantwortlich zu sein, zumal der Wendepunkt bei etwa 50%igem Umsatz lag; doch hat sich diese Vorstellung

später als nur teilweise richtig herausgestellt. Ob die Ferro—Stickoxydverbindung nach dem Wendepunkt einer raschen Zersetzung verfällt, oder ob Stoffe entstehen, die dies Ferro energischer angreifen, konnte anfänglich nicht entschieden werden. Die Konzentrationsverhältnisse solcher Versuche waren jedenfalls für die Aufklärung der Kinetik nicht geeignet. Zu den günstigeren Versuchsbedingungen mit überschüssiger, salpetriger Säure kamen wir aber erst zuletzt. Kurvenzug III zeigt, wie hier die Reaktionsabläufe vor sich gingen; sie erschienen schon wesentlich einheitlicher, wenngleich sie nicht auf eine einfache Ordnung schliessen liessen. Die weitere Verfolgung

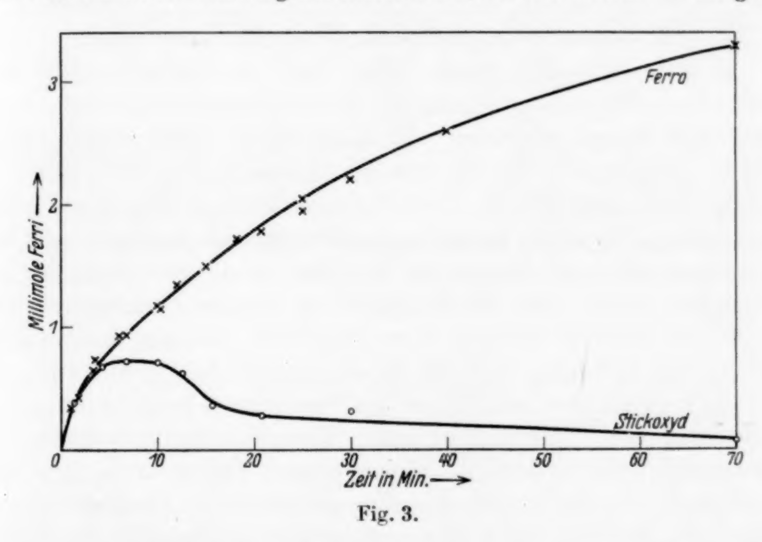


Fig. 3.

in dieser Richtung führte dann, besonders durch Anwendung sehr kleiner Ferrokonzentrationen und gesonderter Stickoxydbestimmungen nach der zweiten Methode (S. 27) zur erfolgreichen Aufklärung des Reaktionsmechanismus und brachte das Verständnis der ersten beiden Typen. Als ein Vorteil der sehr kleinen Ferrokonzentrationen ergab sich die schon sehr starke Dissoziation der Ferro—Stickoxydverbindung.

Reaktionsabläufe von dem Charakter des Kurvenzuges III zeigen stets sehr ähnliche Konzentrationszeitkurven des in der Lösung vorhandenen Stickoxyds; zwei derartige, zusammengehörende Kurven zeigt die Fig. 3. Im Anfang bleibt fast alles Stickoxyd in der Lösung (Konzentration des Stickoxyds gleich der des Ferri), dann beginnt

seine Konzentration mehr und mehr abzunehmen, um dann bei ziemlich geringen Konzentrationen sich nur noch wenig zu vermindern. Nach dem Maximum entfernt sich mehr als das jeweils entwickelte Stickoxyd, das bedeutet, dass in dieser Reaktionsphase die Oxydation des Ferro noch flott fortschreiten kann.

Wenn man vor Beginn der Reaktion die Ferrolösung mit Stickoxyd sättigt und so zu Beginn der Reaktion schon eine sehr grosse Stickoxydkonzentration eingestellt hat, so erhält man Reaktionsverläufe, wie einer beispielsweise im Kurvenzug II der Fig. 4 gezeigt ist; von diesen wird dann später noch die Rede sein (S. 34).

Die Versuche zur Auffindung des Reaktionsschemas.

a) Die Abhängigkeit von der Konzentration des Ferroions: Hierzu vergleichen wir die Anfangsumsätze bei konstant gehaltener Menge salpetriger und freier Säure. Wir wählen diese, weil es — wenigstens für die grösseren Konzentrationen an Ferro — unmöglich ist, mit einer so hohen Konzentration an salpetriger Säure zu arbeiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch von ihr unabhängig wird; zu Beginn der Reaktion ist diese Bedingung noch am ehesten erfüllt. Wie die Zahlen in der Tabelle 1 lehren, erhalten wir angenähert eine einfache Proportionalität zwischen der Konzentration des Ferroions und der Reaktionsgeschwindigkeit; diese erscheint besonders bei den kleinen Konzentrationen fraglos vorhanden, wenn man die hier etwas geringere Messgenauigkeit bedenkt, die notwendigerweise zu leichten Schwankungen führen muss. Die Abweichungen bei den höheren Konzentrationen liegen durchaus in dem Sinne, wie ihn eine nicht ganz vollständige Dissoziation des Ferrosalzes verlangt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Ferroions.

Versuchs-Nr.	Millimole Ferro	Millimole HNO_2	Umsatz in Millimolen Ferri nach $^1/_2$ Min.	1 Min.	2 Min.	4 Min.
109	0·2	4		0·029	0·051	0·085
107	0·25	4		0·038	0·068	0·115
101	0·57$_5$	4		0·080	0·140	0·225
105/112	1·0	4	0·075	0·145	0·25	0·35
102	2·0	4	0·12	0·25	0·40	0·62
110/111	4·0	4	0·23	0·40	0·60	0·87
97	1·0	10		0·18		
86	2·5	10		0·36		
92/93	10·0	10		1·31/1·48		
94	20·0	10		2·56		

b) Der Einfluss überschüssiger Wasserstoffionen: Hierzu wurde in der gleichen Weise wie bei a) verfahren: Bei konstant gehaltener Konzentration an Ferroion und salpetriger Säure wurde die Menge der freien Säure geändert; hierdurch wird die Menge der undissoziierten, salpetrigen Säure etwas geändert, sie wurde jeweils mit einer Dissoziationskonstanten von $4\cdot5 \cdot 10^{-4}$ errechnet[1]). Verglichen wurden die Umsätze nach 1 Minute: Tabelle 2.

Tabelle 2. Einfluss der überschüssigen Wasserstoffionen.

Versuchs-Nr.	Millimole/Liter				Umsatz in Millimolen Ferri nach 1 Min.
	Fe^{2+}	$HNO_2 + NO_2'$	H_2SO_4	HNO_2	
110a	4	4	15·48	3·90	0·927
110b	4	4	376	4·00	0·965
4	10	10	10	9·63	1·05
5	10	10	30	9·87	1·20
92	10	10	50	9·92	1·31
7	10	10	75	9·95	1·40
8	10	10	100	9·96	1·40

Der Einfluss der überschüssigen Säure ist sicher nur indirekt: er ändert die Menge der an der Reaktion beteiligten salpetrigen Säure. Vielleicht kommt noch ein — aber auch nur schwacher — Salzeffekt hinzu.

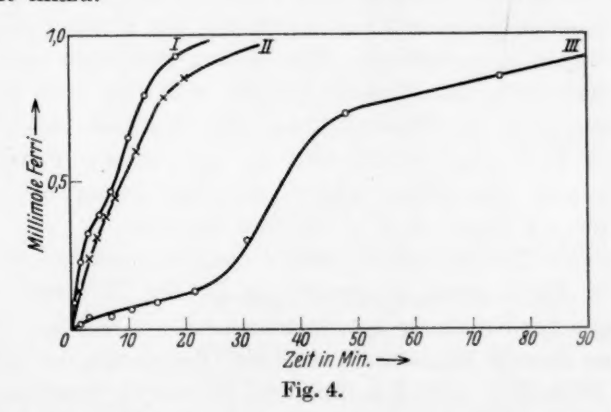


Fig. 4.

c) Der Einfluss der salpetrigen Säure und der des Stickoxyds: Stickoxyd verlangsamt die Reaktion; in Fig. 4 werden die qualitativen Verhältnisse mit verschiedenen Stickoxydkonzentrationen dargestellt. Kurvenzug II entspricht dem „normalen" Ver-

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 27.

lauf, d. h., das in diesem Versuch entstandene Stickoxyd wird durch intensives Rühren zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase verteilt. Leitet man ausserdem noch einen Stickstoffstrom hindurch, so wird der Reaktionsverlauf nicht wesentlich beschleunigt: Kurvenzug I. Das Verteilungsgleichgewicht scheint sich also — dem im Lauf der Reaktion sich übrigens vermindernden — Absorptionskoeffizienten gemäss durch Rühren allein einzustellen. Kleine, dem Reaktionsgemisch anfangs zugesetzte Stickoxydmengen ($3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) bewirken eine, besonders in den ersten Zeiten bemerkbare, aber nicht sehr grosse Reaktionsverzögerung. Die Wirkung so grosser Stickoxydmengen, dass Sättigung vorliegt, zeigt Kurvenzug III. Das seltsame Kurvenbild erklärt sich qualitativ so: Die durch die hohe Konzentration an Stickoxyd bewirkte Verlangsamung ist ersichtlich; durch die ständigen Abzapfungen wird das Gasvolumen grösser, das Stickoxyd bleibt aber infolge von Übersättigung zunächst in der Flüssigkeit; erst nach längerer Zeit — in diesem Versuch nach etwa 25 Minuten — wird die Übersättigung anscheinend aufgehoben: man bemerkt eine erhebliche Steigerung des Stickoxydpartialdruckes. Durch die Verminderung der Stickoxydkonzentration in der Flüssigkeit wächst die Reaktionsgeschwindigkeit; auch das in der weiteren Reaktion gebildete Stickoxyd wird zunächst noch grösstenteils von der Gasphase aufgenommen, so lange, bis der Gleichgewichtsdruck des Stickoxyds eingestellt ist. Von diesem Zeitpunkt an wird die Reaktionsgeschwindigkeit wieder kleiner, weil nun auch die Stickoxydkonzentration der Flüssigkeit ansteigt. Versuche mit grösseren, konstanten Stickoxyddrucken sind an sich schwer durchführbar, unsere einfache Anordnung schien uns dazu keineswegs geeignet, auch hatten wir hieran kein dringendes Interesse.

Da weder Stickoxyd mit Ferriion reagiert, noch von vornherein zugesetztes Ferri etwas ausmacht, so ist die Rückreaktion ausgeschlossen. Zur Erklärung des hemmenden Einflusses des Stickoxyds bleibt dann nur die Möglichkeit, dass die Dissoziation der salpetrigen Säure in Stickoxyd + Stickstoffdi- bzw. -tetroxyd wesentlich ist. In diesem Falle war die getrennte Untersuchung der Wirkung einer Molekülart unabhängig von der andern unmöglich. Man musste zusehen, ob bei gleichzeitiger Einwirkung beider man die Wirkung jedes einzelnen würde erkennen können. So wie bei a) und b) zu verfahren, war hier auch ausgeschlossen, weil bei konstanter grosser Ferromenge die den Reaktionsfortschritt messende Ferrikonzentra-

tion als Differenz zweier grosser Zahlen und daher ungenau gemessen würde. Wir wählten den Weg, sogleich den Ansatz:

$$\frac{dFe^{3+}}{dt} = k' \frac{[HNO_2]^2 \cdot [Fe^{2+}]}{[NO]}$$

zu prüfen. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 3 bis 11; hierin sind direkt gemessen die Konzentration des Ferroions und Ferriions, die Konzentration des Stickoxyds in der Flüssigkeit (siehe Fig. 3); errechnet werden aus der Umsatzgleichung IIa die Konzentration des Wasserstoffions und die der undissoziierten salpetrigen Säure (S. 27) ohne Berücksichtigung der sehr geringen Dissoziation in die Oxyde. Alle Konzentrationen sind ausgedrückt in Äqu./Liter, alle Zeiten in Sekunden, k' hat somit die Dimension (Äqu./Liter)$^{-1}$ $\cdot$ sec^{-1}.

Tabelle 3.

Versuch 94; $[Fe^{2+}]=0{\cdot}02$; $[HNO_2]=0{\cdot}01$; $[H_2SO_4]=0{\cdot}02$; $t=20°$ C.

Zeit	$\frac{dFe^{3+}}{dt}\cdot 10^6$	$[Fe^{2+}]\cdot 10^3$	$[HNO_2]\cdot 10^3$	$[NO]\cdot 10^3$	k'
60	26·4	17·44	7·28	2·56	(0·073)
120	15·5	16·85	6·73	3·15	0·064
240	7·35	15·8	5·66	3·8	0·055
300	5·10	15·4	5·29	4·0	0·047
420	3·58	15·0	4·88	4·3	0·060
600	2·08	14·5	4·32	4·7	0·036
900	1·54	13·95	3·84	5·0	0·037
1200	1·33	13·55	3·45	5·0	0·041
1800	1·21	12·74	2·66	4·7	0·063
2700	1·25	11·70	1·65	2·3	(0·090)
					Mittel: $0{\cdot}050_5$

Tabelle 4.

Versuch 16; $[Fe^{2+}]=0{\cdot}01$; $[HNO_2]=0{\cdot}005$; $[H_2SO_4]=0{\cdot}055$; $t=20°$ C.

Zeit	$\frac{dFe^{3+}}{dt}\cdot 10^6$	$[Fe^{2+}]\cdot 10^3$	$[HNO_2]\cdot 10^3$	$[NO]\cdot 10^3$	k'
60	8·45	8·77	3·72	1·23	0·086
120	4·10	8·4	3·37	1·6	0·069
240	2·08	8·0	2·98	1·9	0·056
300	1·75	7·9	2·88	1·93	0·052
420	1·38	7·73	2·71	2·0	0·050
600	1·11	7·5	2·49	2·13	0·051
900	0·834	7·2	2·18	2·2	0·054
1200	0·616	7·0	1·99	2·3	0·051
1800	0·425	6·7	1·69	2·3	0·051
3000	0·228	6·1	1·09	2·0	0·063
					Mittel: $0{\cdot}058_2$

Tabelle 5.

Versuch 118a/b; $[Fe^{2+}]=0{\cdot}002$; $[HNO_2]=0{\cdot}001$; $[H_2SO_4]=0{\cdot}01$; $t=20°$ C.

Zeit	$\frac{dFe^{3+}}{dt}\cdot 10^6$	$[Fe^{2+}]\cdot 10^3$	$[HNO_2]\cdot 10^3$	$[NO]\cdot 10^3$	k'
195	0·417	1·95	0·915	0·0488	0·0125
300	0·362	1·91	0·865	0·075	0·018
450	0·341	1·86	0·83	0·074	0·020
600	0·320	1·81	0·78	0·060	0·018
760	0·294	1·76	0·73	0·035	0·011
900	0·266	$1{\cdot}72_5$	0·70	0·030	0·010
1200	0·246	$1{\cdot}69_5$	0·67	$0{\cdot}031_4$	0·010
1500	0·229	1·57	0·55	0·141	0·020
2400	0·167	1·39	0·37	0·046 (?)	0·040
4500	0·110	1·15	0·13	0·40	0·022
				Mittel:	$0{\cdot}017_6$

Tabelle 6. Versuch 110a/b, 111;

$[Fe^{2+}]=0{\cdot}004$; $[HNO_2]=0{\cdot}004$; $[H_2SO_4]=0{\cdot}01548$; $t=20°$ C.

Zeit	$\frac{dFe^{3+}}{dt}\cdot 10^6$	$[Fe^{2+}]\cdot 10^3$	$[HNO_2]\cdot 10^3$	$[NO]\cdot 10^3$	k'
45	4·7	3·78	3·68	0·22	0·020
90	3·07	3·61	3·60	0·39	0·028
240	1·6	3·28	3·19	0·72	0·033
345	1·25	3·06	2·98	0·72	0·033
615	1·1	2·81	2·75	0·72	0·037
930	0·967	2·49	2·39	0·45	0·031
1245	0·935	2·20	2·13	0·33	0·031
1800	0·69	1·75	1·70	0·28	0·038
2400	0·55	1·38	1·34	0·22	0·049
3000	0·355	0·85	0·82	(0·12)	(0·074)
				Mittel:	$0{\cdot}033_3$

Tabelle 7.

Versuch 92/93; $[Fe^{2+}]=0{\cdot}01$; $[HNO_2]=0{\cdot}01$; $[HSO_4]=0{\cdot}03$; $t=20°$ C.

Zeit	$\frac{dFe^{3+}}{dt}\cdot 10^6$	$[Fe^{2+}]\cdot 10^3$	$[HNO_2]\cdot 10^3$	$[NO]\cdot 10^3$	k'
60	16·7	8·6	8·48	1·4	0·038
120	7·5	8·1	7·99	1·9	0·028
180	5·58	7·8	7·70	2·2	0·026
300	3·12	7·2	7·06	2·8	0·024
600	1·69	6·7	6·60	3·3	0·020
900	1·21	6·3	6·25	3·3	0·016
1200	1·08	5·9	5·81	3·3	0·018
1800	0·92	5·4	5·32	3·0	0·018
2700	0·73	4·7	4·65	2·5	0·018
3600	0·63	4·0	3·94	1·8	0·018
				Mittel:	$0{\cdot}022_4$

Tabelle 8.

Versuch 109; $[Fe^{2+}] = 0{\cdot}000218$; $[HNO_2] = 0{\cdot}004$; $[H_2SO_4] = 0{\cdot}01$; $t = 20°$ C.

Zeit	$\frac{dFe^{3+}}{dt} \cdot 10^6$	$[Fe^{2+}] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^3$	$[NO] \cdot 10^3$	k'
120	0·49	0·165	3·80	0·053	0·011
300	0·25	0·115	3·75	0·100	0·016
450	0·17	0·087	3·73	0·105	0·017
600	0·15	0·073	3·71	0·100	0·015
750	0·076	0·043	3·67	0·095	0·013
1260	0·043	0·023	3·65	0·090	0·013
					Mittel: 0·014

Tabelle 9. Versuch 112 bis 114;

$[Fe^{2+}] = 0{\cdot}001$; $[HNO_2] = 0{\cdot}004$; $[H_2SO_4] = 0{\cdot}01$; $t = 20°$ C.

Zeit	$\frac{dFe^{3+}}{dt} \cdot 10^6$	$[Fe^{2+}] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^3$	$[NO] \cdot 10^3$	k'
60	1·57	0·916	3·77	0·084	0·010
120	1·23	0·835	3·69	0·16	0·017
180	1·03	0·770	3·66	0·21	0·021
300	0·85	0·658	3·52	0·16	0·017
450	0·75	0·463	3·32	0·13	0·019
600	0·66	0·430	3·28	0·10	0·014
750	0·615	0·335	3·18	0·08	0·015
900	0·518	0·245	3·08	0·07	0·016
					Mittel: $0{\cdot}016_1$

Tabelle 10. Versuch 102;

$[Fe^{2+}] = 0{\cdot}002$; $[HNO_2] = 0{\cdot}004$; $[H_2SO_4] = 0{\cdot}01$; $t = 20°$ C.

Zeit	$\frac{dFe^{3+}}{dt} \cdot 10^6$	$[Fe^{2+}] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^3$	$[NO] \cdot 10^3$	k'
90	2·73	1·70	3·55	0·30	0·038
180	1·97	1·50	3·34	0·40	0·047
300	1·55	1·29	3·15	0·40	0·048
420	1·33	1·12	3·00	0·30	0·039
540	1·25	0·96	2·84	0·25	0·040
720	1·08	0·75	2·63	0·18	0·037
900	0·90	0·57	2·45	0·14	0·037
1080	0·82	0·42	2·31	0·13	0·048
1260	0·66	0·28	2·17	0·12	0·060
1500	0·40	0·12	2·02	0·10	0·083
1800	0·15	0·10	2·00	0·10	0·037
2520	0·04	0·07	1·97	0·10	(0·015)
					Mittel: 0·047

Tabelle 11. Versuch 117 und 119;
$[Fe^{2+}] = 0.001$; $[HNO_2] = 0.004$; $[H_2SO_4] = 0.01$;
Temperaturkoeffizient.

Temp. °C	$[Fe^{3+}] \cdot 10^3$ nach 3 Min.	$[NO] \cdot 10^3$ nach 3 Min.	Zeiten auf der 20°-Kurve in Min.	Reiner Temp.-Koeffizient
0	0·207	0·132	0·75	
19	0·452	0·252	2	0·14
51	1·06	0·46	8·25	0·13
65	1·56	0·54	16·25	0·14
			Mittel:	$0{\cdot}13_7$

Der Mechanismus der Reaktion zwischen Ferroion und salpetriger Säure.

Es ist sicherlich zutreffend, die Schwankungen der Konstanten k' innerhalb der einzelnen Versuchsreihen vornehmlich der Unsicherheit der Stickoxydbestimmungen zuzuschreiben; die Nichtberücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten dürfte nur wenig ausmachen, für salpetrige Säure ist er überdies nahezu 1[1]). Beim Vergleich der Mittelwerte von k' bemerkt man, dass diese bis zum Verhältnis 1:3 schwanken; hierfür kann keine besondere Erklärung gegeben werden. Ein Gang mit irgendeiner Konzentrationsänderung ist jedenfalls nicht zu bemerken; so muss man wohl annehmen, dass zufällige und keine prinzipiellen Versuchseinflüsse die Ursache sind.

Jeder Versuch, mit anderen Potenzen der Versuchsteilnehmer zu rechnen, führt jedoch zu Werten von k', die nicht in einer Grössenordnung bleiben, wie es mit unserem Ansatz immerhin der Fall ist; er dürfte daher zutreffen; nur kann aus der Bestätigung noch nicht entschieden werden, ob

$$2Fe^{2+} + N_2O_4 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2NO_2' \quad \text{(IIIb)}$$

oder

$$Fe^{2+} + NO_2 \rightarrow Fe^{3+} + NO_2' \quad \text{(IIId)}$$

der die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmende Vorgang ist. Wir werden hierzu die Stosszahlen mit dem Umsatz vergleichen.

Die mit unmessbar grosser Geschwindigkeit[2]) sich vollziehende Dissoziation der salpetrigen Säure:

$$4\,HNO_2 \longleftrightarrow N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O; \quad K_p = \frac{p_{N_2O_4} \cdot p_{NO}^2}{[HNO_2]^4}$$

liefert Stickstofftetroxyd in einer aus dem Gleichgewicht berechen-

[1]) $f = 1{\cdot}008$ für die ionale Konzentration $j = 0{\cdot}01$. Abel, E. und Schmid, H., Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 345. [2]) Abel, E. und Schmid, H., Z. physik. Chem. (A) **134** (1928) 298.

baren Konzentration. Dieses Gleichgewicht ist aus den Potentialen der Kette[1]):

$$Pt \underbrace{| NO, HNO_2, H^+}_{E_0 = 0{\cdot}98\,V} \quad \underset{\nu = 2}{\sim\sim\sim\sim} \quad \underbrace{HNO_2, H^+, N_2O_4 |}_{E_0 = 1{\cdot}075\,V} Pt$$

berechenbar und ergibt sich zu:

$$\ln K_p = -7{\cdot}5; \quad K_p = 5{\cdot}75 \cdot 10^{-4}.$$

Im Versuch der Tabelle 6 sind nach 45 Sekunden vorhanden:

$$[Fe^{2+}] = 3{\cdot}78 \cdot 10^{-3}; \ [HNO_2] = 3{\cdot}68 \cdot 10^{-3}; \ p_{NO} \simeq 0{\cdot}105.$$

Damit wird:

$$p_{N_2O_4} = \frac{K_p \cdot [HNO_2]^4}{p_{NO}^2} = \frac{5{\cdot}75 \cdot 10^{-4} \cdot 183{\cdot}5 \cdot 10^{-12}}{0{\cdot}011} = 0{\cdot}96 \cdot 10^{-11} \text{ Atm.}$$

$$[N_2O_4] = 1{\cdot}97 \cdot 10^{-14} \text{ Mole/Liter} \simeq \mathbf{1{\cdot}2 \cdot 10^7 \text{ Moleküle } N_2O_4/cm^3}.$$

Die Stosszahl wird nach

$$Z_{1,2} = \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_1}\right)} \tag{16}$$

σ = Moleküldurchmesser = $1{\cdot}33 \cdot 10^{-8} \cdot V_{mol}^{1/3}$, n = Zahl der Moleküle/cm³, M = Molekulargewichte[2])

berechnet; sie ergibt sich zwischen Ferroionen und Stickstofftetroxydmolekülen zu:

$$Z_{Fe^{2+}, N_2O_4} = 15{\cdot}3 \cdot 10^{-16} \cdot 22{\cdot}9 \cdot 10^{17} \cdot 1{\cdot}2 \cdot 10^7 \cdot 1{\cdot}327 \cdot 10^5 = 5{\cdot}58 \cdot 10^{15}.$$

Die Reaktion könnte der Stosszahl nach bimolekular nach

$$Fe^{2+} + N_2O_4 \rightarrow Fe^{3+} + NO_2' + NO_2$$

verlaufen, eine Möglichkeit, die nach dem Ergebnis der kinetischen Untersuchung ausscheiden muss. Die trimolekulare Reaktion

$$2Fe^{2+} + N_2O_4 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2NO_2' \tag{IIIb}$$

scheidet nunmehr wegen der Stosszahl aus. Es bleibt nur die bimolekulare Reaktion

$$Fe^{2+} + NO_2 \rightarrow Fe^{3+} + NO_2'. \tag{IIId}$$

Diese ist schon deshalb wahrscheinlich, weil in den gewählten Verdünnungen nahezu das gesamte Stickstofftetroxyd dissoziiert vorliegen muss[3]). (Die Annahme, dass in Lösung das Gleichgewicht kein wesentlich anderes ist als im Gasraum, begegnet keinen sonderlichen

---

[1]) Pick, H., Z. Elektrochem. **26** (1920) 182. [2]) Moelwyn-Hughes, E. A., loc. cit. 16. [3]) $K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$; $\log K_{293^\circ} = -1{\cdot}022$. Bodenstein, M., Z. physik. Chem. **100** (1921) 75; für $P = 10^{-3}$ wird $p_{N_2O_4} \sim 10^{-7}$.

Bedenken[1].) Bei der nahezu als vollständig anzunehmenden Dissoziation beträgt die Zahl der Stickstoffdioxydmoleküle etwa $2{\cdot}4 \cdot 10^7/\mathrm{cm}^3$, die Stosszahl zwischen Ferroionen und Stickstoffdioxydmolekülen:

$$Z_{Fe^{2+},\,NO_2} = 8{\cdot}5 \cdot 10^{-16} \cdot 22{\cdot}9 \cdot 10^{17} \cdot 2{\cdot}4 \cdot 10^{7} \cdot 1{\cdot}558 \cdot 10^{5} = 7{\cdot}27 \cdot 10^{15}.$$

Diese Stosszahl entspricht der Grössenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit: $4{\cdot}7 \cdot 10^{-9}$ Äqu. $Fe^{3+} = 2{\cdot}85 \cdot 10^{15}$ gebildete Fe^{3+}-Ionen. Aus dem Faktor 1:3 soll und kann nicht der Schluss gezogen werden: jeder dritte Stoss ist erfolgreich, dazu sind die Unterlagen der Rechnung viel zu schwach, aber es lässt sich wohl sagen, dass es sich um einen Vorgang mit sehr grosser Stossausbeute handelt, und es mag sein, dass diese, wie bei den reinen Ionenreaktionen, an 100% heranreicht.

Man wird nun es seltsam finden, dass die Reaktion solche Umwege machen muss: salpetrige Säure zerfällt in das Tetroxyd, dieses in das Dioxyd, das erst das Ferroion zu oxydieren vermag. Die Annahme, dass salpetrige Säure sogleich in das Dioxyd zerfällt, erscheint dabei wahrscheinlicher:

$$2\,HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O; \qquad K_3 = \frac{[NO_2]\cdot p_{NO}}{[HNO_2]^2}.$$

Diese Annahme setzt sich nicht in Widerspruch mit den Ergebnissen von Abel und Schmid, die bei höheren Konzentrationen gearbeitet und daher vornehmlich Stickstofftetroxyd vorliegen haben. Nur ist, wie man leicht sieht, die Gleichgewichtskonstante K_1 noch zusammengesetzter Art[2].

Wenn überhaupt vorhanden, so ist die Aktivierungsenergie des Vorganges sehr klein; das würde bedeuten, dass das Elektron des Ferroions, ohne einen dazwischenliegenden Energieberg überwinden zu müssen, auf das Stickstoffdioxydmolekül überfliesst. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion (Tabelle 11) wird — zum geringen Teil — die Vermehrung der Stosszahl ($\sim\sqrt{T}$), zum grösseren Teil die Vermehrung der Stickstoffdioxydmoleküle durch die mit der Temperatur ansteigende Dissoziation der salpetrigen Säure in sich schliessen, und zwar sind bei 65° etwa sechsmal so viel Moleküle

[1] $K_{\mathrm{Gas}} = K_{\mathrm{Lsg}} \cdot a_1/a_2$; a = Absorptionskoeffizient, Moelwyn-Hughes 131. Wenn die Absorptionskoeffizienten etwa gleich sind, wie hier anzunehmen ist, so werden sich die beiden K-Werte nicht sehr unterscheiden.

[2] Die Konzentration wird

$$[N_2O_4] = \frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2 \cdot K_3^2 \cdot K_2} \quad \text{statt} \quad [N_2O_4] = \frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2 \cdot K_1}.$$

K_1 somit $= K_3^2 \cdot K_2$.

Stickstoffdioxyd vorhanden wie bei 20°. Der reine Temperaturkoeffizient wurde, um sich von der wechselnden Stickoxydkonzentration unabhängig zu machen, so gewonnen, dass auf einer Kurve eines Versuches mit gleicher Anfangsbedingung und etwa passender Stickoxydkonzentrationskurve (Fig. 3) die den Umsätzen entsprechenden Zeiten abgelesen wurden (Spalte 4 der Tabelle 11); das Verhältnis dieser Zeiten entspricht den Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Reaktion zwischen Ferroion und Salpetersäure.

Wie schon in der Einleitung gesagt worden war, war es die Reaktion zwischen Ferroion und Salpetersäure, von der die Untersuchung seiner Zeit ihren Ausgang nahm. Der Umstand, dass Ferroion mit Salpetersäure bis zu etwa 65° nicht reagierte, sondern eines „katalytischen“ Zusatzes von Nitrit bedurfte, hatte mich dazu geführt, erst die Kinetik zwischen Ferroion und salpetriger Säure zu klären, weil es dann wahrscheinlich war, dass man über die hier augenscheinlich komplizierten Reaktionsverhältnisse wenigstens qualitative Aussagen würde machen können.

Wir bedenken zunächst, dass wir einen Vorgang finden müssen, der die Salpetersäure so in das Reaktionsgeschehen hineinzieht, dass salpetrige Säure entsteht, denn es bestand von vornherein eigentlich kein Zweifel, dass sie auch bei der Reaktion zwischen Ferro und Salpetersäure das oxydierende Agens sei (oder genauer genommen das Stickstoffdioxyd).

Auch hier sind wir in der glücklichen Lage, uns auf Untersuchungen von E. Abel und H. Schmid stützen zu können; sie haben gefunden[1]), dass aus Stickoxyd und Salpetersäure salpetrige Säure nur in Gegenwart einer schon zu Anfang vorhandenen Menge salpetriger Säure gebildet wird. In dieser Reaktion ist also das Reaktionsprodukt selbst der Katalysator. In Übereinstimmung hiermit haben wir in sorgfältigen Versuchen festgestellt, dass Ferroion auch in Gegenwart von Stickoxyd durch Salpetersäure nicht oxydiert wird. So ist zu vermuten, dass salpetrige Säure selbst die Salpetersäure in die Reaktion hineinzieht[2]):

$$HNO_2 + HNO_3 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} N_2O_4 + H_2O;$$

$$K_c = 29, \quad k_3 = 0{\cdot}77, \quad k_4 = 0{\cdot}027.$$

[1]) Abel, E. und Schmid, H., Z. physik. Chem. (A) **136** (1928) 135.

[2]) Abel, E. und Schmid, H., Z. physik. Chem. (A) **136** (1928) 430.

Dieser Vorgang wird zu einer zwar reichlicher aber langsamer fliessenden Quelle für Stickstofftetroxyd als die Dissoziation der salpetrigen Säure. Das Stickstofftetroxyd wird (nachdem es noch in das Dioxyd zerfallen ist), wie wir nunmehr wissen, rasch vom Ferroion verbraucht ($k_2 \simeq 10^6$); seine jeweilige Konzentration ist durch das Gleichgewicht mit Stickoxyd und salpetriger Säure gegeben und durch die Bildungsgeschwindigkeit aus Salpeter- und salpetriger Säure. Die Bildungsgeschwindigkeit des Ferri würde sich zu[1])

$$\frac{d\,Fe^{3+}}{d\,t} = k_2 \cdot K_2^{1/2} \cdot [Fe^{2+}] \left[\frac{K_1^{1/2} \cdot [HNO_2]^2}{p_{NO}} + \left(\frac{(HNO_3)(HNO_2)(e^{k_3 \cdot t (HNO_2)} - e^{k_3 \cdot t (HNO_3)})}{(HNO_2) \cdot e^{k_3 \cdot t (HNO_2)} - (HNO_3) \cdot e^{k_3 \cdot t (HNO_3)}} \right)^{1/2} \right]$$

ergeben. Eine quantitative Untersuchung in dieser Richtung wurde nicht unternommen, sie würde ausser der Ferri- und der Stickoxydbestimmung noch eine gleichzeitige Analyse auf Salpeter- und salpetrige Säure erfordern, die zwar nicht unmöglich, aber doch schon recht schwierig ist.

Man ersieht aber ohne weiteres:

Wenn ich mit einer bestimmten — erheblich überschüssigen — Menge Salpetersäure eine bestimmte Menge Ferro oxydieren will, so bedarf es einer bestimmten Menge salpetriger Säure zum vollständigen Umsatz; bleibe ich mit dieser unter dieser Zugabe, so wird das Ferro diese verzehrt haben, ehe sie mit Hilfe der Reaktion (IV) genügend Salpetersäure in die Reaktion hineingezogen hat.

Wie bei der Reaktion mit salpetriger Säure, so finden wir auch hier Reaktionsverläufe mit Wendepunkten; sie gleichen den in Fig. 2, Kurvenzug II, gezeigten durchaus. Während aber bei der salpetrigen Säure die einsetzende starke Stickoxydentwicklung die Ursache für die Reaktionsbeschleunigung ist, wird im Fall der Salpetersäure das Stickoxyd vornehmlich durch einen chemischen Vorgang entfernt.

Bei Versuchen mit einem genügend grossen Zusatz an salpetriger Säure, wie im Beispiel der Nr. 83, beobachteten wir in der Nähe des (ersten) Wendepunktes besonders starke Stickstoffentwicklung beim Stoppen der Proben (das bedeutet, dass zu diesen Zeiten viel salpetrige Säure vorhanden ist); gleichzeitig begann sich die Färbung der Lösung aufzuhellen, ohne dass der Stickoxydpartialdruck wesentlich zunahm. Die Erklärung hierfür kann wohl nur die sein: Das in

[1]) Runde Klammerungen bedeuten die Anfangskonzentrationen.

der anfangs flotten Reaktion reichlich entstandene Stickoxyd hemmt zunächst die Reaktion. Mit seiner Vermehrung bekommt die Reaktion

$$NO_2 + NO + H_2O \rightarrow 2HNO_2 \quad \text{(IV)}$$

ein grösseres Ausmass[1]). Hierdurch wird der Katalysator für die Bildung von salpetriger Säure aus Salpetersäure (S. 41) vermehrt und damit die Menge der salpetrigen Säure. So wirkt das einerseits die Reaktion hemmende Stickoxyd andererseits wieder beschleunigend auf den Vorgang durch die Vermehrung des eigentlichen Katalysators, der salpetrigen Säure; somit wird es von den augenblicklichen Konzentrationsverhältnissen abhängen, welcher Vorgang jeweils überwiegt.

Der Temperaturkoeffizient zeigt sich aus dem gleichen Grunde wie bei der Reaktion zwischen Ferro und salpetriger Säure nur verschleiert (Tabelle 13); der wahre Temperaturkoeffizient müsste auf ähnlichem Wege wie dort gewonnen werden; bei einer derartigen Abschätzung kommt man auf etwa 2·5, das ist der Wert des für die Reaktion IV gefundenen Koeffizienten[2]). Recht erheblich tempera-

Tabelle 12.

$[Fe^{2+}] = 0·03125$; $[HNO_3] = 0·25$; $Fe : HNO_2 = 12·5 : 1$; $t = 20°$ C			$[Fe^{2+}] = 0·025$; $[HNO_3] = 0·2$; $Fe : HNO_2 = 2·5 : 1$; $t = 20°$ C			$[Fe^{2+}] = 0·03125$; $[HNO_3] = 0·25$; $Fe^{2+} : HNO_2 = 12·5 : 1$; $t = 40°$ C			$[Fe^{2+}] = 0·025$; $[HNO_3] = 0·2$; $Fe^{2+} : HNO_2 = 12·5 : 1$; $t = 50°$ C		
Nr.	Zeit	$[Fe^{3+}]$	Nr.	Zeit	$[Fe^{3+}]$	Nr.	Zeit	$[Fe^{3+}]$	Nr.	Zeit	$[Fe^{3+}]$
48	1 Min.	0·00126	21	63 Sek.	0·00444	54	1 Min.	0·00233	86	2 Min.	0·00438
49	5 „	0·00260	22	3 Min.	0·00592	55	5 „	0·00425		4 „	0·00558
50	15 „	0·00372	20	5 „	0·00645	56	10 „	0·00445		7 Min. 5 Sek.	0·00728
51	30 „	0·00469	27	10 „	0·00820	60	15 Min. 25 Sek.	0·00505		10 Min.	0·00858
52	60 „	0·00364	23	12 „	0·00900	57	20 Min.	0·00475		12 Min. 35 Sek.	0·01003
53	150 „	0·00400	28	20 „	0·00990	63	30 „	0·00531		15 Min.	0·01158
			24	30 „	0·00930	61	60 „	0·00543		19 Min. 20 Sek.	0·01690
			19	45 „	0·0111					21 Min.	0·02175
			26	60 „	0·0142						
			47	67 „	0·0158						

[1]) Das Eisen in der Ferro-Stickoxydverbindung wird anscheinend doch etwas schwerer angegriffen als das freie Ferroion. [2]) Temperaturkoeffizient etwa 2·5. ABEL, E., SCHMID, H. und RÖMER, E., Z. physik. Chem. (A) 148 (1930) 346.

Tabelle 13. **Reaktion zwischen Ferro und Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen und wechselnden Mengen salpetriger Säure.**

Vers.-Nr.	$[Fe^{2+}]$	$[HNO_3]$	$[HNO_2]$ in % von $[Fe^{2+}]$	Temp. in °C	Umsatz					
					nach Min.	in % Fe^{3+}	nach Min.	in % Fe^{3+}	nach Min.	in % Fe^{3+}
62/64	0·03125	0·25	8	0			15	4·6	50	8·67
48/50 53	0·03125	0·25	8	20	1	4·16	15	11·9	150	12·9
65	0·025	0·2	8	40			11	15·0	90	17·15
86	0·025	0·2	8	50	2	17·5	10	34·3	21	87
66	0·025	0·2	8	60	2 Min. 4 Sek.	26·7	10	95·6	15	99
66a	0·025	0·2	8	70	2	32·6	5	98·7		
79	0·025	0·2	0·64	40			20	~ 0·25		
80	0·025	0·2	1·6	40			20	2·77		
68	0·05	0·2	0·8	50	10	5·93	25	6·35		
67	0·05	0·2	0·8	60			20	22·5		
75	0·025	0·2	0	52					60	2·5
76	0·025	0·2	0	70	2	0	30	98	60	98·7

turabhängig ist jedoch die zum vollständigen Umsatz erforderliche Katalysatormenge, der Zusatz an salpetriger Säure. Wie aus den in Tabelle 13 im Ausschnitt gegebenen Versuchen hervorgeht, nimmt diese mit steigender Temperatur stark ab und wird bei etwa 65° Null: Versuch 75 und 76, die ohne jeden Zusatz an Nitrit angesetzt wurden, zeigen dies deutlich (der Zeitpunkt, bei dem bei unkatalysierten Reaktionen oberhalb 65° Reaktion einsetzt, schwankt, mitunter ist nach $^1/_2$ Stunde schon alles oxydiert, Versuch 76, mitunter noch kaum etwas). Man muss einen mit einem hohen Temperaturkoeffizienten begabten thermischen Zerfall der Salpetersäure annehmen, und dass der Katalysator für die Reaktion IV, die salpetrige Säure, hierbei entsteht, oder wohl auch direkt das Tetroxyd. Wenn man bedenkt, dass ausserdem die Dissoziation der salpetrigen Säure mit steigender Temperatur zu- und der Absorptionskoeffizient des Stickoxyds abnimmt, so ersieht man, dass alle Faktoren so gerichtet sind, eine Reaktionsbeschleunigung zu verursachen. Unter solchen Umständen wird ein abnormer Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit verständlich.

Ausblick.

Zum Schluss fühlt man sich vor die Frage gestellt, ob hier der erörterte Fall:

eine Reaktion verläuft mit einer unerwartet mässigen Geschwindigkeit, die daher rührt, dass der eine Reaktionspartner

in sehr geringer Konzentration nur vorhanden ist, weil er aus einem Gleichgewicht stammt, das ganz nach der anderen Seite gelagert ist und durch eines der Reaktionsprodukte noch weiter in dieser Richtung verschoben wird

ein einzelstehender Fall ist oder vielleicht ein etwas allgemeineres Schema darstellt.

Wir denken sofort an einige Reaktionen; so ist beispielsweise von E. H. RIESENFELD[1]) die Beobachtung mitgeteilt worden, dass die Entfärbungszeiten des Permanganats durch Wasserstoffsuperoxyd von bestimmten Konzentrationen an mit steigendem Zusatz des Superoxyds wachsen bis zu einem Maximum und dann wieder fallen. Es will scheinen, dass die angegebene Erklärung, in verdünnten Lösungen einfache, in konzentrierten Lösungen polymere Molekeln des Wasserstoffsuperoxyds, nicht viel Wahrscheinlichkeit hat, da die physikalischen Eigenschaften, die auf Änderungen des molekularen Zustandes ansprechen müssten, wie Gefrierpunktserniedrigung[2]), Dichte[3]), Leitfähigkeit[4]) keine Andeutung für Assoziationen geben. Ich habe überdies die in dieser Beziehung recht empfindliche Zähigkeit zwischen 0 und 30% Wasserstoffsuperoxyd gemessen, aber nur ein gleichmässiges und im übrigen noch recht sanftes Ansteigen gefunden.

Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat: Verlangsamung des Reaktionsablaufes bei steigenden Konzentrationen bis zu einem Punkt, von dem ab wiederum eine

Tabelle 14.

Temp. °C	$[H_2C_2O_4]$	$[MnO_4^-]$	$[H_2SO_4]$	$[Mn^{2+}]$	Zeit in Sek.	CO_2
50	0·10	0·10	0·10	$1\cdot10^{-5}$	82·2	+
50	0·10	0·01	0·10	$1\cdot10^{-5}$	140·5	—
50	0·10	0·001	0·10	$1\cdot10^{-5}$	55	—
50	0·10	0·0001	0·10	$1\cdot10^{-5}$	6·9	—
50	0·10	0·00001	0·10	$1\cdot10^{-5}$	0	—
28	0·0278	0·00278	0·0139	$2{\cdot}78\cdot10^{-5}$	4500	—
28	0·278	0·0278	0·139	$2{\cdot}78\cdot10^{-4}$	1500	—
28	0·139	0·0695	0·208	$1{\cdot}39\cdot10^{-4}$	1200	+
28	0·278	0·139	0·416	$2{\cdot}78\cdot10^{-4}$	600	+
28	1·111	0·139	0·40	$2{\cdot}78\cdot10^{-4}$	600	+
28	1·25	0·625	0·45	$3{\cdot}03\cdot10^{-4}$	900	+

[1]) RIESENFELD, E. H., Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934) 257. [2]) Int. Crit. Tabl. Bd. IV, S. 157, 161. [3]) Int. Crit. Tabl. Bd. III, S. 54. [4]) Int. Crit. Tabl. Bd. VI, S. 260.

Beschleunigung einsetzt; bei ganz hohen Konzentrationen scheint nochmals eine Hemmung einzutreten (Tabelle 14).

Zum Vergleich stellen wir die Zeiten des 50%igen Umsatzes bei einer Reihe von Reaktionsverläufen zwischen Ferro und salpetriger Säure für wechselnde Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zusammen (Tabelle 15).

Tabelle 15.

Versuchs-Nr.	$[Fe^{2+}] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^3$	Zeiten des 50%igen Umsatzes in Sek.
109	0·2	4	~ 350
112, 13, 14	1	4	~ 400
102	2	4	~ 500
118a, b	2	1	~ 1800
110a, b, 111	4	4	~ 1500
92, 93	10	10	~ 2200
16	10	5	~ 600
94	20	10	~ 450

Lassen wir es hiermit zunächst genug sein; bei nur flüchtigem Hinsehen glauben wir noch bei einer weiteren Anzahl von Reaktionen Andeutungen für ein ähnliches Verhalten gefunden zu haben. Es ist somit im Reiche der in Lösung verlaufenden Reaktionen ein mehrfach wiederkehrender Fall, dass die (Brutto-) Reaktionsgeschwindigkeiten sich mit der Verdünnung nicht nur nicht im gewöhnlichen Masse ändern, sondern in gewissen Konzentrationsbereichen sogar entgegengesetzt dem sonstigen Sinne verlaufen; das hat zur Folge, dass das Geschwindigkeitsbild des einzelnen Ansatzes ebenfalls das zunächst seltsame, mit wechselnd ab- und zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten gekennzeichnete Bild bietet. Für den einen Fall der Reaktion zwischen Ferro und salpetriger Säure, gelang es, die Ursache aufzuklären. Hier ist es ein gasförmiges Reaktionsprodukt — an dem die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich bestimmenden Gleichgewicht beteiligt —, das bis zu seiner Sättigung einen hemmenden Einfluss ausüben muss und danach nur noch innerhalb der durch seinen Absorptionskoeffizienten gegebenen Massenwirkung. Es besteht die Möglichkeit, dass bei den beiden weiteren, angezogenen Beispielen, Wasserstoffsuperoxyd und Oxalsäure, es auch Gase sind, die auf gleiche Weise die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Allgemeiner bemerkt, müssen es aber nicht Gase sein; wie bei der Reaktion zwischen Ferro und Salpetersäure gezeigt, kann der Hemmungs-

stoff einer chemischen Aufzehrung verfallen und dadurch seine Wirkung verringert werden (dann kann er zwar, braucht aber kein Gas mehr zu sein).

Unter dieser dargelegten Arbeitshypothese weitere Reaktionen einer Aufklärung ihres Mechanismus zuzuführen, wird das nächste Ziel weiterer, kinetischer Untersuchungen an geeignet erscheinenden Systemen sein.

Die vorliegende Arbeit wurde am 4. Januar 1935 der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin als Habilitationsschrift vorgelegt, genehmigt und am 28. Dezember 1935 zum Druck freigegeben. — Inzwischen erschien eine Arbeit, die sich besonders mit den Elektronenübergangsprozessen befasst[1]). Die dort ausgesprochene These, dass besonders paramagnetische Stoffe zu derartigen Übergängen neigen werden und hierbei wenig oder gar keiner Anregungsenergie bedürfen, findet sich mit den vorliegenden Versuchen in bester Übereinstimmung.

---

[1]) Weiss, J., Naturwiss. **23** (1935) 64.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Gemeinsame Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten unter Druck.

II. Thermodynamische Berechnung der Löslichkeit von Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch im Wasser unter Druck.

Von

I. R. Kritschewsky und J. S. Kasarnowsky.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 1. 36.)

Die Fugazitäten des Stickstoffes im Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch sind unter der Annahme berechnet, dass das Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch 1 : 3 Eigenschaften der unendlich verdünnten Lösung des Stickstoffes im Wasserstoff besitzt.

Nach den Löslichkeitsangaben für reinen Stickstoff und Wasserstoff im Wasser bei 25° C sind ihre gemeinsamen Löslichkeiten im Wasser aus dem 76·42% H_2 enthaltenden Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch bis zu 1000 Atm. Druck berechnet.

Die berechneten Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die Löslichkeit des Reingases in Lösungsmitteln mit niedrigem Dampfdruck wird bei geringer Gaslöslichkeit durch folgende thermodynamische Gleichung wiedergegeben[1]):

$$\log (f/N) = \log K + \bar{v}p/2{\cdot}303\,R\,T, \tag{1}$$

wo f Gasfugazität, N sein Molenbruch in der Lösung, K der Henrische Koeffizient, $\bar{v}$ partielles Molvolumen des gelösten Gases, p Gasdruck, T absolute Temperatur und R Gaskonstante bedeuten.

Diese Gleichung lässt auch die Gaslöslichkeit aus dem Gasgemisch berechnen, wenn die Löslichkeiten der Gasgemischkomponenten niedrig sind und die Anwesenheit anderer gelöster Gase das thermodynamische Potential des in Flüssigkeit gelösten Gases nicht beeinflusst. In diesem letzten Falle ist f die Gasfugazität im Gasgemisch, N Molenbruch des in Flüssigkeit gelösten Gases, K und $\bar{v}$ haben denselben Wert wie bei der Löslichkeit des Reingases, p bedeutet den Gesamtdruck des Gasgemisches.

Bei der Kenntnis der Löslichkeiten von reinen Gasen können ihre Löslichkeiten aus dem Gemisch berechnet werden, wenn die

---

[1]) Kritschewsky, I. R. und Kasarnowsky, J. S., J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 2168.

Gasfugazitäten im Gasgemisch bekannt sind, worüber leider nur sehr wenig Erfahrungen vorliegen.

Kann die Fugazität des Gasgemisches nach der Regel von LEWIS und RANDALL[1]) errechnet werden.

$$f = f^0 \cdot x, \tag{2}$$

wo f Gasfugazität im Gasgemisch, f^0 Fugazität desselben Gases unter dem Druck, der dem Gesamtdruck des Gasgemisches gleich ist, und x Molenbruch des Gases im Gasgemisch bezeichnen, so erhalten wir bei der Gegenüberstellung der Gleichungen (1) und (2), dass der Molenbruch des in Flüssigkeit gelösten Gases bei seiner Löslichkeit aus dem Gasgemisch gleich ist dem Molenbruch des reinen gelösten Gases multipliziert mit dem Molenbruch des Gases im Gasgemisch, wobei der Gesamtdruck des Gasgemisches dem des Reingases gleich ist:

$$N' = N \cdot x, \tag{3}$$

wo N' der Molenbruch des aus dem Gasgemisch gelösten Gases, N der Molenbruch des gelösten Reingases und x der Molenbruch des Gases im Gasgemisch ist.

WIEBE und GADDY[2]) haben nach Gleichung (3) die Gesamtlöslichkeit des Stickstoff—Wasserstoff-Gemisches berechnet und erhielten eine nicht schlechte Übereinstimmung mit den Versuchsdaten. Diese Übereinstimmung besteht aber nicht mehr, wenn nicht die Gesamtlöslichkeiten, sondern die der einzelnen Komponenten verglichen werden.

MERZ und WHITTAKER[3]) ermittelten nach den Angaben von BARTLETT[4]) die Fugazitäten von Stickstoff und Wasserstoff in ihren Gemischen verschiedener Zusammensetzung von reinem Wasserstoff bis zu reinem Stickstoff bei 0° C und unter einem Druck bis 1000 Atm. Aus ihren Ergebnissen ist zu ersehen, dass für das Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch im Verhältnis 1:3 die Wasserstoffugazität nach der Regel von LEWIS und RANDALL mit einem unbedeutenden Fehler (~ 2%) errechnet werden kann. Die Berechnung der Stickstofffugazität im Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch nach dieser Regel ergibt aber bei hohen Drucken schon einen Fehler von ~ 12%.

[1]) LEWIS, G. und RANDALL, M., Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. 1923. S. 226. [2]) WIEBE, R. und GADDY, V. L., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1487. [3]) MERZ, A. R. und WHITTAKER, C. W., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1522. [4]) BARTLETT, E. P., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1955.

Diese Lage kann bei 25° C keine wesentliche Veränderung erfahren, und es ist zu erwarten, dass die Berechnungen von WIEBE und GADDY ganz annehmbare Ergebnisse für Wasserstoff und schlechte für Stickstoff geben werden. Von der Richtigkeit dieser Vermutung kann man sich beim Vergleich der in den Spalten 2 und 3 und 5 und 6 der Tabelle 3 angeführten Daten überzeugen.

Es ist auch leicht zu verstehen, warum die Ermittlungen von WIEBE und GADDY für die Gesamtlöslichkeit befriedigende Ergebnisse liefern.

Die Löslichkeit des Stickstoffes aus dem Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch im Verhältnis 1 : 3 ist bedeutend niedriger als die von Wasserstoff, und der durch falsche Berechnung der Stickstofflöslichkeit hervorgerufene Fehler wird bei der Ermittlung der Gesamtlöslichkeit viel kleiner

Die richtige thermodynamische Berechnung der Löslichkeiten von Stickstoff und Wasserstoff aus ihrem Gemisch ist nur dann möglich, wenn uns die Fugazitäten dieser Gase in ihrem Gemisch bekannt sind.

Die Berechnung der Gasfugazität im Gasgemisch erfolgt nach der bekannten Gleichung:

$$R\,T \ln f = R\,T \ln x + R\,T \ln p + \int_0^p (\bar{v} - v_{\mathrm{id}})\,d\,p, \qquad (4)$$

wo f die Fugazität des Gases im Gemisch, x den Molenbruch des Gases im Gasgemisch, p den Gesamtdruck desselben, $\bar{v}$ das partielle Molvolumen des Gases im Gasgemisch und v_{id} das Volumen des Idealgases unter dem Druck p und bei der absoluten Temperatur T bezeichnen. Aus der Gleichung (4) ist zu ersehen, dass man für die Bestimmung der Gasfugazität im Gasgemisch über die Kenntnis der $p-v$-Abhängigkeit für mehrere Zusammensetzungen des Gasgemisches verfügen muss.

Oberhalb 0° C liegen die $p-v$-Daten[1]) lediglich für das Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch 1:3 vor, und ohne zusätzliche Annahmen erweist sich die Berechnung der Fugazitäten von Stickstoff und Wasserstoff in ihren Gemischen als unmöglich.

In den unendlich verdünnten Lösungen ist bekanntlich das partielle Molvolumen des Lösungsmittels konstant und dem Molvolumen des reinen Lösungsmittels gleich. Wir haben angenommen,

---

[1]) BARTLETT, E. P., CUPPLES, H. L. und TREMEARNE, T. H., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1775.

dass das Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch 1:3 die Eigenschaften der unendlich verdünnten Lösung des Stickstoffes im Wasserstoff besitzt und die Beständigkeit der partiellen Molvolumina des Stickstoffes und des Wasserstoffes also in dem ganzen Gebiet von unendlich verdünnter Lösung bis zum Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch 1:3 beibehalten wird[1]). Die Analyse der Werte für partielle von MERZ und WHITTAKER bei 0° C berechnete Molvolumina zeigt, dass unsere Annahme bei der Berechnung der Fugazitäten von Stickstoff und Wasserstoff zu keinem bedeutenden Fehler (~ 2 bis 3%) führen kann.

Nach der gemachten Annahme bei der Benutzung der von DEMING und SHUPE abgerundeten und interpolierten Angaben für reinen Wasserstoff[2]) und Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch[3]) bietet es keine Schwierigkeiten, die partiellen Molvolumina des Stickstoffes und Wasserstoffes zu berechnen.

Die Molvolumina des Wasserstoffes und des Stickstoff—Wasserstoff-Gemisches 1:3 sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1. Molvolumina des Wasserstoffes und des Stickstoff—Wasserstoff-Gemisches 1:3 bei 25° C.

Druck in Atm.	Molvolumen des Wasserstoffs in cm³	Molvolumen des Stickstoff—Wasserstoff-Gemisches 1 : 3 in cm³
50	503·8	502·8
100	259·6	258·6
200	137·7	137·1
400	76·97	77·39
600	56·75	57·96
800	46·61	48·31
1000	40·46	42·47

Laut der von uns gemachten Annahme über die Beständigkeit der partiellen Molvolumina kann das partielle Molvolumen des Stickstoffes für das Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch 1:3 nach der Methode der Achsenabschnitte[4]) einfach berechnet werden:

$$\bar{v}_{N_2} = v_{H_2} + (v_{1:3} - v_{H_2})/0{\cdot}25, \tag{5}$$

wo $\bar{v}_{N_2}$ das partielle Molvolumen des Stickstoffes für das Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch 1:3, v_{H_2} das Molvolumen des Wasserstoffes und

[1]) KRITSCHEWSKY, I. R. und KASARNOWSKY, J. S., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2171. [2]) DEMING, W. E. und SHUPE, L. E., Physic. Rev. **40** (1932) 848. [3]) DEMING, W. E. und SHUPE, L. E., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 860. [4]) LEWIS, G. N. und RANDALL, M., Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. 1923. S. 38.

$v_{1:3}$ das Molvolumen des Stickstoff—Wasserstoff-Gemisches 1:3 bedeuten. Die Molvolumina des Wasserstoffes und des Stickstoff—Wasserstoff-Gemisches 1:3 sind bis zur vierten Ziffer bekannt; aus der Gleichung (5) und den Daten der Tabelle 1 folgt daher, dass der Fehler bei der Berechnung des partiellen Molvolumens von Stickstoff höchstens einige Zehntelprozent sein kann. Partielle Molvolumina des Stickstoffes sind in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2. Partielle Molvolumina und Fugazitäten des Stickstoffes im Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch (76·42 % H_2).

P Gesamtdruck in Atm.	$\bar{v}_{N_2}$ in cm³	$\int_0^p (\bar{v} - v_{id})\, dp$ in cm³·Atm.	f_{N_2} in Atm.
50	499·8	520	12·04
100	255·6	1050	24·62
200	135·2	2240	51·56
400	78·57	5250	116·90
600	61·59	9060	204·9
800	53·41	13420	326·5
1000	48·50	18100	494·1

Es fällt nicht schwer, $\int_0^p (\bar{v}-v_{id})\, d\, p$ auf graphischem Wege zu ermitteln und dann nach Gleichung (4) die Fugazität des Stickstoffes im Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch beliebiger Zusammensetzung zwischen 0 und 25 % N_2 zu bestimmen. Da Wiebe und Gaddy die Löslichkeit des 76·42 % H_2 enthaltenden Stickstoff—Wasserstoff-Gemisches im Wasser ermittelt haben, so haben wir die Fugazität des Stickstoffes im Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch auch dieser Zusammensetzung (Spalte 4, Tabelle 2) berechnet. Die Berechnung der Wasserstoff-Fugazität kann nach der Gleichung (2) ausgeführt werden.

In der Abhandlung[1]), die sich mit der Berechnung der Löslichkeiten von Stickstoff und Wasserstoff im Wasser bei hohen Drucken befaßt, haben wir gezeigt, dass die Löslichkeit des Stickstoffes im Wasser bei 25° C durch folgende thermodynamische Gleichung gut wiedergegeben wird:

$$\log N = \log f - 4{\cdot}9333 - 0{\cdot}0005813\, p. \qquad (6)$$

Bei der Substitution des Gesamtdruckes und des entsprechenden Wertes für die Stickstoff-Fugazität aus der Tabelle 2 in die Gleichung (6)

[1]) Kritschewsky, I. R. und Kasarnowsky, J. S., J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 2168.

kann der Molenbruch des Stickstoffes im Wasser bestimmt werden, der aus dem 76·42 % H_2 enthaltenden Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch gelöst wurde.

Für die Berechnung der Wasserstofflöslichkeit im Wasser aus dem Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch kann die Gleichung (3) benutzt werden.

Da Wiebe und Gaddy die Löslichkeiten des Wasserstoffes und Stickstoffes in Kubikzentimeter Gas bei normalen Bedingungen pro 1 g Wasser ausgedrückt haben, so rechneten wir des Vergleiches wegen die Molenbrüche des im Wasser gelösten Stickstoffes und Wasserstoffes auch in Kubikzentimeter Gas bei normalen Bedingungen pro 1 g H_2O um.

Die Löslichkeiten von Stickstoff und Wasserstoff im Wasser aus dem Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch, die experimentell bei Wiebe und Gaddy gefunden und von uns nach eigener und nach der Methode der genannten Verfasser berechnet worden sind, werden in Tabelle 3 (vgl. auch Fig. 1) zusammengestellt.

Aus den Daten der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Wasserstofflöslichkeit nach der Methode von Wiebe und Gaddy befriedigend ermittelt werden kann, während ihr Verfahren für Stickstoff bei 1000 Atm. einen Fehler von 13·4 % aufweist.

Tabelle 3. Löslichkeiten von Wasserstoff und Stickstoff im Wasser aus dem 76·42 % H_2 enthaltenden Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch bei 25° C.

P Gesamtdruck in Atm.	$cm^3\ H_2/1\ g\ H_2O$			$cm^3\ N_2/1\ g\ H_2O$		
	beobachtet	berechnet nach Wiebe u. Gaddy	berechnet von den Verfassern	beobachtet	berechnet nach Wiebe u. Gaddy	berechnet von den Verfassern
1	2	3	4	5	6	7
50	0·669	0·663	0·664	0·166	0·159	0·163
100	1·329	1·321	1·314	0·314	0·298	0·313
200	2·638	2·591	2·593	0·571	0·532	0·574
400	5·117	5·021	5·016	0·951	0·893	0·998
600	7·481	7·321	7·324	1·328	1·188	1·341
800	9·664	9·522	9·514	1·662	1·446	1·638
1000	11·780	11·616	11·560	1·947	1·686	1·901

Die von uns beschriebene Methode gibt die Möglichkeit, die Löslichkeit des Stickstoffes im Wasser aus dem Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch mit einem Fehler zu berechnen, der im ungünstigsten Falle

3 % nicht übersteigt. Dieser ist zweifellos durch den Umstand hervorgerufen, dass unsere Annahme bezüglich der Beständigkeit der partiellen Molvolumina nicht ganz zutreffend war.

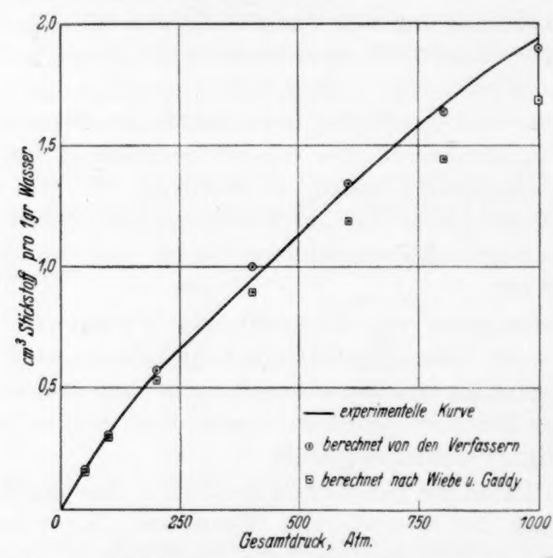


Fig. 1. Löslichkeit von Stickstoff im Wasser aus dem Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch (76·42 % H_2).

Wenn wir die Beständigkeit der partiellen Molvolumina von Stickstoff und Wasserstoff bis zum Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch 1:3 annehmen, so können wir nach den $p-v$-Daten für Wasserstoff und für das Gasgemisch 1:3 die gemeinsame Löslichkeit von Stickstoff und Wasserstoff aus dem Gemisch im Wasser in dem Temperaturbereich berechnen, für welchen die Löslichkeiten des reinen Stickstoffes und Wasserstoffes ermittelt worden sind, d. h. gegenwärtig bis zu 100° C.

Moskau (U.S.S.R.), Chemisch-Technologisches Institut D. I. Mendelejeff.

Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten.

Bemerkung zu einer Arbeit von Zoltán Szabó.

Von

J. J. Hermans.

(Eingegangen am 9. 12. 35.)

In die EMK einer Flüssigkeitskette gehen, neben das Diffusionspotential, die Ionenaktivitäten ein. Eine Bestimmung dieser Aktivitäten wäre nur möglich, wenn das Diffusionspotential genau bekannt wäre.

Die Nernstsche Formel

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} \frac{RT}{F} \log c \qquad \text{(A)}$$

ist aber ungenau, weil sie die interionischen Kräfte nicht berücksichtigt. Die entsprechende Korrektur ergibt als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung:

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} \frac{RT}{F} \left(\log c + A \sqrt{c}\right), \qquad \text{(B)}$$

wo A eine aus bekannten Grössen berechenbare Konstante ist. Es zeigt sich dann, dass die Aktivitätskoeffizienten f_H und f_{Cl} der Salzsäure, für genügend kleine Konzentrationen, einander gleich gesetzt werden dürfen, während sie doch noch beträchtlich vom Debye-Hückelschen Grenzgesetz abweichen. Eine sichere Aussage ist für grössere Konzentrationen nicht möglich, weil das Abbrechen der Formel (B) mit dem in $\sqrt{c}$ linearen Glied dann zu immer grösserer Unsicherheit führt. Und man weiss in solchem Falle nicht, ob man die Abweichung vom Experiment einer Ungenauigkeit in Formel (B) oder einem Fehler in der Annahme $f_H = f_{Cl}$ zuschreiben muss. Jedenfalls aber ist kein ausreichender Grund vorhanden, um den nach einem Gesetz der Form

$$\varepsilon = \lambda \frac{RT}{F} \log c, \qquad \text{mit } \lambda \lesseqgtr \frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2}$$

berechneten Ionenaktivitäten grosses Gewicht beizulegen.

Neuerdings sind von Szabó[1]) sehr genaue Potentialmessungen veröffentlicht worden, die sich befassen mit den Flüssigkeitsketten

$$Pt \mid H_2,\ HCl\, m_1 \mid HCl\, m_2,\ H_2 \mid Pt \ (25°) \qquad \text{I}$$

und

$$Hg \mid HgCl,\ HCl\, m_1 \mid HCl\, m_2,\ HgCl \mid Hg \ (25°). \qquad \text{II}$$

Aus diesen Messungen hat Szabó sehr weitgehende Schlüsse gezogen, deren Richtigkeit wir anzweifeln möchten. Man findet bei ihm folgende Aussagen:

---

1) Szabó, Z., Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 22.

1. „Die Berechnung des Diffusionspotentials geht aus von Annahmen über die Struktur der Diffusionsschicht, und SITTE[1]) hat durch optische Messungen gezeigt, dass diese Annahmen nicht einmal annähernd erfüllt sind." Was dies letztere betrifft, ist diese Folgerung aus den Messungen SITTEs gar nicht zwingend. SITTE zeigt nur, dass das Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht nicht konstant ist, wie es HENDERSON für seine Berechnung des Diffusionspotentials annimmt. Aber schon PLANCK[2]) wies darauf hin, dass dieser lineare Zusammenhang keine notwendige Bedingung für die HENDERSONsche Formel ist. Es ist schon hinreichend, wenn die Konzentrationen untereinander linear sind; und diese Bedingung kann sogar noch etwas abgeschwächt werden.

Darauf brauchen wir hier aber überhaupt nicht einzugehen, weil wir uns hier nur zu beschäftigen haben mit dem speziellen Fall eines einzigen Elektrolyten, wo eben die Beschaffenheit der Grenzschicht ohne Einfluss auf das Diffusionspotential ist, wenigstens solange die Verhältnisse den Annahmen entsprechen, die den Differentialgleichungen der Ionenbewegung zugrunde liegen.

Völlig Recht hat aber SZABÓ darin, dass die älteren Theorien mit Ionenkonzentrationen rechnen und also nur eine erste Näherung darstellen.

Diese Frage wird noch ausführlich diskutiert werden.

2. Schreiben wir f für den Aktivitätskoeffizienten des H-Ions und f' für den des Cl-Ions, so wird die EMK der Kette I

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{f_1 m_1}{f_2 m_2} + \varepsilon, \tag{1}$$

$$E' = \frac{-RT}{F} \log \frac{f_1' m_1}{f_2' m_2} + \varepsilon \tag{2}$$

die der Kette II.

ε stellt in beiden Gleichungen das Diffusionspotential vor. Die Koeffizienten f und f' genügen definitionsgemäss der Forderung:

$$\log f + \log f' = 2 \log \gamma,$$

wenn γ der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure ist. SZABÓ definiert dazu noch eine formelle EMK[3]):

$$E_b = \frac{RT}{F} \cdot \log \frac{\gamma_1 m_1}{\gamma_2 m_2} \cdot$$

[1]) SITTE, K., Z. Physik **91** (1934) 642. [2]) PLANCK, M., Ber. Berl. Akad. **1931**, 115. [3]) Was SZABÓ mit dieser fiktiven EMK eigentlich meint, ist uns nicht völlig klar; wie wir weiter unten zeigen, ist E_b nichts anderes als $^1/_2(E-E')$.

und macht die naheliegende Annahme, dass für Konzentrationen bis zu 0·02 norm. f und f' einander praktisch gleich bleiben. Zu dieser Annahme liesse sich allerdings noch manches sagen, aber als Versuch ist sie natürlich immer gestattet. Die Konzentration m_2 ist konstant 0·01190, und die Auswertung der experimentellen Ergebnisse vollzieht sich nun folgendermassen: Es zeigt sich, dass $E-E_b$, $E'+E_b$ bis zu 0·2 norm. linear mit $\log m$ wachsen. (Über die Genauigkeit, mit der dies zutrifft, wird nichts gesagt.)

Weil es nun „ganz unwahrscheinlich ist, dass sich, wenn ε selbst keine lineare Funktion des Logarithmus der Konzentration ist, durch Addition ein linearer Zusammenhang ergäbe" (SZABÓ), wird der Schluss gezogen, dass ε selbst linear mit $\log m$ wächst.

3. Während sich nun nach HENDERSON (es muss eigentlich heissen NERNST) mit $l_H = 350·8$ und $l_{Cl} = 76·6$ den Ausdruck $\varepsilon = 37·92 \cdot \log m$ mV berechnen lässt, wird experimentell gefunden $\varepsilon = 36·79 \cdot \log m$ mV. Daraus wird denn auch gefolgert, dass die Gleichung von NERNST ungenau ist.

4. Die in dieser Weise berechneten Ionenaktivitäten stimmen nicht überein mit denen von LEWIS und RANDALL[1]). Ohne weiteres wird darum das Postulat, das diese Autoren der Berechnung zugrunde legten, abgelehnt.

Alle diese weitgehenden Schlüsse sind die Folgen des einen „Es ist ganz unwahrscheinlich, usw.", und die Wahrscheinlichkeit der Folgerungen wird ganz ausser acht gelassen. Die Anwendung des BAYEschen Gesetzes der Wahrscheinlichkeitsrechnung z. B. würde für die primäre Behauptung wohl ziemlich schlecht ausfallen!

Weiter unten wollen wir das Diffusionspotential eines einzigen Elektrolyten berechnen unter Berücksichtigung der interionischen Kräfte. Sie lässt sich völlig in Einklang bringen mit den wirklichen Wanderungsgeschwindigkeiten. Zuerst sei aber noch kurz eingegangen auf das eigentliche Ziel der SZABÓschen Arbeit: die Bestimmung der Ionenaktivitäten.

Die Problemstellung.

Subtrahiert man die beiden Gleichungen (1) und (2), so bekommt man

$$E - E' = \frac{2RT}{F} \log \frac{\gamma_1 m_1}{\gamma_2 m_2}, \qquad (3)$$

ganz unabhängig von jeder Aussage über f und f' oder ε.

[1]) LEWIS, G. N. und RANDALL, M., Thermodynamik. 1927. S. 329.

Die gleichzeitige Messung der Ketten I und II bedeutet also nichts weiter als eine Bestimmung der mittleren Aktivität. In Tabelle 1 sind die aus Formel (3) berechneten Differenzen $E-E'$ mit einigen der experimentell beobachteten verglichen.

Tabelle 1.

Konz.	E'	E	$E-E'$ (gef.)	γ (SZABÓ)	$E-E'$ (ber.)	γ (HÜCKEL)	$E-E'$ (ber.)
0·00390	10·04	− 45·44	− 55·48	0·937	− 55·07	0·9360	− 55·39
0·01980	− 4·26	20·32	24·58	0·875	24·88	0·8742	24·57
0·04865	− 11·57	(53·58)	(65·15)	0·829	68·29	0·8318	70·76
0·1311	− 20·09	96·30	116·39	0·778	115·96	0·7780	115·70
0·2448	− 24·66	121·74	146·40	0·760	146·84	0·7562	146·32
0·4415	− 30·00	146·34	176·34	0·755	176·80	0·7563	176·63
0·7678	− 34·44	165·94	(200·38)	0·772	206·38	0·7951	207·63

Bezugskonzentration 0·01190 mit γ (SZABÓ) = 0·897; γ (HÜCKEL) = 0·9016.
() sind dort verwendet, wo sie auch von SZABÓ verwendet wurden, weil die betreffenden Messungen unsicher waren.

Die fünfte Spalte gibt die γ-Werte SZABÓs, deren Herkunft von ihm nicht angedeutet wird, die sechste die daraus berechneten Differenzen $E-E'$. Wir stellen daneben (7. Spalte) die γ-Werte, wie sie aus der HÜCKELschen Formel[1])

$$-{}^{10}\log\gamma = \frac{0{\cdot}354\sqrt{2c}}{1+0{\cdot}784\sqrt{2c}} - 0{\cdot}081\cdot 2c \tag{4}$$

berechnet worden sind, und schliesslich die diesem γ (HÜCKEL) entsprechenden $E-E'$. Man sieht, dass diese sich noch etwas besser den Beobachtungen anschliessen. Wesentlich ist dies aber nicht; wir führten die Berechnung nur aus, um zu zeigen, dass die HÜCKELsche Formel gut brauchbar ist, weil wir sie weiter unten noch einmal verwenden wollen.

Die Tatsache, dass $E-E'$ durch γ bestimmt ist, bedeutet, dass man aus den beiden Werten E und E' nie eine sichere Behauptung über f und f' ableiten kann. Es ist jede Verteilung von $2\log\gamma$ über die Grössen $\log f$ und $\log f'$ mit den Werten E und E' vereinbar. Nur gehört zu jeder Wahl dieser Verteilung ein anderes Diffusionspotential ε. Darin liegt zugleich die einzige Kontrolle: es muss das richtige ε herauskommen. Solange wir aber über die Diffusionspotentiale keine genauen Angaben besitzen, bleibt also eine Bestimmung der Ionenaktivitäten unmöglich, oder mindestens sehr unsicher.

---

[1]) HÜCKEL, E., Physik. Z. **26** (1925) 93. GÜNTELBERG, Z. physik. Chem. **123** (1926) 199. HARNED, H. S. und AKERLÖF, G., Physik. Z. **27** (1926) 411.

Dennoch kann die Hypothese $f = f'$ für genügend kleine Konzentrationen experimentell geprüft werden mit Hilfe des Kriteriums, dass das so erhaltene Diffusionspotential die richtige Grösse hat. Dazu wollen wir jetzt schreiten. Es sei aber die ganze Theorie nur skizziert. Man kann bei NERNST[1]) und PLANCK[2]) die Grundlagen finden, und in einer ausführlichen Arbeit berücksichtigten ONSAGER und FUOSS[3]) die interionischen Kräfte, wenn auch die Anwendung auf das Diffusionspotential dort nicht durchgeführt wurde.

Die genaue Kritik der Gleichungen und Begriffe wird einer späteren Arbeit vorbehalten[4]), weil wir jetzt keinen allzugrossen Platz beanspruchen wollen. Nur einzelne, bis jetzt nicht völlig geklärte, Fragen schienen uns einer tiefergehenden Besprechung wert.

Die NERNSTsche Theorie. Ideale Lösungen.

Es sei allgemein n_i die Anzahl Teilchen eines gelösten Stoffes pro Volumeneinheit, T die absolute Temperatur, k die BOLTZMANNsche Konstante, e die Elementarladung, φ das elektrische Potential.

Befindet sich ein gelöster Stoff in einem Konzentrationsgradienten, so empfindet jedes Teilchen eine Kraft osmotischer Natur, die auch „Penetrationsdruck“[5]) genannt worden ist. Die Realität dieser Kraft kommt besonders klar zutage, wenn man sich den Konzentrationsverlauf aufrecht erhalten denkt mit Hilfe eines äusseren Kraftfeldes. Ist $U_i(xyz)$ die potentielle Energie eines Teilchens i in diesem Felde, so ist die Verteilung nach BOLTZMANN

$$n_i = C_i e^{-U_i/kT}.$$

Der gelöste Stoff „steht“ jetzt sozusagen in diesem Felde und empfindet also pro Teilchen eine Kraft $-\operatorname{grad} U_i$, welche durch den Penetrationsdruck genau aufgehoben wird. Diese beträgt also

$$+\operatorname{grad} U_i = -k\,T \operatorname{grad} (\log n_i).$$

Die Behauptung, dass diese Kraft auch im Falle einer wirklichen Diffusion, wo die Teilchen neben der Temperaturbewegung eine wirkliche fortschreitende ausführen, genau $-k\,T \operatorname{grad} (\log n_i)$ bleibt, ist allerdings eine ganz besondere Annahme, über die im allgemeinen sehr leicht hinweggegangen wird. Bei einer genauen Analyse zeigt sich, dass diese Annahme nur im Grenzfall sehr kleiner Konzentrationsgradienten vollkommen gerechtfertigt wird. Eine Abweichung bedeutet natürlich meistens auch eine Abweichung vom FICKschen Gesetz. Und man sieht

[1]) NERNST, W., Z. physik. Chem. **4** (1889) 129. [2]) PLANCK, M., Wied. Ann. **40** (1890) 561. [3]) ONSAGER, L. und FUOSS, R., J. physic. Chem. **36** (1932) 2689. [4]) Diss. Leiden (in Bearbeitung). [5]) BRUSŽ, B., Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 31.

jetzt auch leicht, warum das Diffusionsproblem eine thermodynamische Lösung zulässt. Man steckt ja von vornherein eine Annahme in die Gleichungen, die vollkommen einer Forderung des Gleichgewichts entspricht, nämlich: die treibende Kraft ist genau so gross, als wenn Gleichgewicht vorhanden wäre. Weiter wollen wir aber diesen Gedanken jetzt nicht durchführen.

Zu dieser „osmotischen" Kraft tritt, falls die gelösten Teilchen Ionen sind, eine elektrische: $-e_i \operatorname{grad} \varphi$. Weil Beschleunigungen vernachlässigt werden, bekommt man die Bewegungsgleichungen

$$\varrho_i v_i = -k\,T \operatorname{grad}(\log n_i) - e_i \operatorname{grad} \varphi, \tag{5}$$

wo v_i der Geschwindigkeitsvektor ist und ϱ_i ein Reibungsfaktor, umgekehrt proportional der Wanderungsgeschwindigkeit l_i. Schreibt man diese Wanderungsgeschwindigkeit in Grammäquivalent/Volt/cm, so ist[1])

$$\varrho_i = \frac{15{\cdot}3 \cdot 10^{-8}}{l_i} \cdot |z_i| \quad (z_i = \text{Wertigkeit}). \tag{6}$$

Wir beschränken uns auf einen einzigen Elektrolyten, d. h. zwei Ionensorten, und haben also zwei Gleichungen der Form (5), die man wegen der Kontinuitätsforderung $\partial n_i/\partial t = -\operatorname{div}(n_i v_i)$ auch schreiben kann

$$\varrho_i \frac{\partial n_i}{\partial t} = k T \Delta n_i + e_i \operatorname{div}(n_i \operatorname{grad} \varphi). \tag{7}$$

Bei der gewöhnlichen (stromlosen) Anordnung ist die Randbedingung: n_i und φ im Unendlichen (bzw. in $+\infty$ und $-\infty$) vorgeschrieben, während dort $\operatorname{grad} n_i$ und $\operatorname{grad} \varphi$ dauernd Null sind. Wir wollen dies bequemlichkeitshalber beibehalten.

Zu (7) tritt die Gleichung Poissons

$$\Delta \varphi = -\frac{4\pi}{D}(e_1 n_1 + e_2 n_2), \tag{8}$$

die allgemein ersetzt wird durch die Forderung

$$e_1 n_1 + e_2 n_2 = 0, \tag{9}$$

die ausdrückt, dass keine Raumladung bestehen kann.

Vor kurzem hat sich darüber zwischen Planck und Sitte[2]) eine Meinungsverschiedenheit entwickelt, weswegen kurz auf diesen Punkt eingegangen sei. Sitte meint, wenn Gleichung (9) zutrifft, hätte man wegen (8) $\Delta \varphi = 0$, was aber sofort zu Widersprüchen führt. Desgleichen sei die Nernst-Plancksche Theorie nicht widerspruchsfrei. In der Tat hat ja das Diffusionspotential sein Bestehen überhaupt dem zu verdanken, dass die Raumladung nicht exakt Null ist. Dennoch muss man Planck völlig Recht geben. Denn die Grössenordnung der verschiedenen Funktionen ist eine solche, dass mathematisch (8) durch (9) ersetzt werden darf.

---

[1]) Vgl. Falkenhagen, H., Electrolytes. Paris 1934. S. 248. [2]) Sitte, K., Z. Physik **91** (1934) 622; **93** (1935) 698. Planck, M., Z. Physik **93** (1935) 696; **94** (1935) 469.

Natürlich bestehen nicht (8) und (9) zugleich; immer nur entweder die eine oder die andere. Um dies ganz klar hervortreten zu lassen, führen wir statt t eine Variable $\tau = (k\,T/\varrho \cdot t)$ ein, in der ϱ eine Konstante der Dimension und Grössenordnung der ϱ_i ist. Weiter $\psi = (e/kT)\,\varphi$ und es sei $\lambda_i = \varrho_i/\varrho$. Mit einer „Wertigkeit" z_i lässt sich dann noch schreiben $e_i = z_i e$. (7) und (8) nehmen dann folgende Form an

$$\lambda_i \frac{\partial n_i}{\partial \tau} = \Delta n_i + z_i \operatorname{div}(n_i \operatorname{grad} \psi), \tag{7*}$$

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi e^2}{DkT}(z_1 n_1 + z_2 n_2). \tag{8*}$$

Daraus ergibt sich

$$-\frac{DkT}{4\pi e^2}\frac{\partial}{\partial \tau}(\Delta\psi) = \Delta\left(\frac{z_1}{\lambda_1}n_1 + \frac{z_2}{\lambda_2}n_2\right) + \operatorname{div}\left[\left(\frac{z_1^2}{\lambda_1}n_1 + \frac{z_2^2}{\lambda_2}n_2\right)\operatorname{grad}\psi\right]$$

oder nach einmaliger Integration

$$-\frac{DkT}{4\pi e^2}\frac{\partial}{\partial \tau}(\operatorname{grad}\psi) = \operatorname{grad}\left(\frac{z_1}{\lambda_1}n_1 + \frac{z_2}{\lambda_2}n_2\right) + \left(\frac{z_1^2}{\lambda_1}n_1 + \frac{z_2^2}{\lambda_2}n_2\right)\operatorname{grad}\psi. \tag{10}$$

Die Integrationskonstante ist nämlich, wegen der Randbedingung, Null. Wir haben absichtlich (7*) so geschrieben, dass offenbar $\partial/\partial\tau$ die gleiche Grössenordnung hat wie $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ usw., genauer gesagt: nur eine sehr kurze Zeit eine andere Grössenordnung behalten könnte.

In (10) verhält sich also das linke Glied zu den beiden rechten wie DkT zu $4\pi e^2 n$. Ist c die molare Konzentration, so schreibt sich dieses Verhältnis DkT zu $4\pi e^2 N c \sim 10^{-16}/c$.

D. h. aber, wir können das linke Glied streichen, was gleichbedeutend ist mit dem Ersatz von (8) durch (9). Nur bei Konzentrationen $< 10^{-13}$, die nie in Frage kommen, wäre ein Fehler zu befürchten.

Und damit wird auch derjenige Einwand SITTES hinfällig, der darin besteht, dass die NERNST-PLANCKsche Theorie für die Diffusion nach dem reinen Lösungsmittel ($c = 0$) ein unendliches Potential und eine unendliche Ladungsdichte ergäbe. Die Theorie ist einfach auf diesen Fall nicht anwendbar, für sehr kleine Konzentrationen liegen in (10) die Verhältnisse gerade umgekehrt, aber derartige Konzentrationen spielen wohl kaum eine Rolle: Es ist die H-Ionenkonzentration in reinstem Wasser schon etwa das Millionenfache.

Die Integration von (7), (9) ergibt bekanntlich, wie man auch sofort verifizieren kann:

$$\varphi = \text{const} - kT\frac{(1/\varrho_1)-(1/\varrho_2)}{(e_1/\varrho_1)-(e_2/\varrho_2)}\log c = \text{const} - \frac{kT}{e}\frac{l_1/|z_1| - l_2/|z_2|}{l_1+l_2}\log c. \tag{11}$$

Berücksichtigung der interionischen Kräfte[1]).

In einer wirklichen Elektrolytlösung hat der „Penetrationsdruck" die Form

$$-k\,T\operatorname{grad}(\log f_i n_i), \tag{12}$$

[1]) Eine ausführliche Darstellung findet man bei ONSAGER und FUOSS (loc. cit.). Diese Autoren hatten die Absicht, auch die zweite Approximation durchzuführen. Dabei scheint uns aber die Handhabung eines im DEBYE-HÜCKELschen Potential

wo f_i der Aktivitätskoeffizient ist. Die genaue Diskussion dieses Ausdruckes möge hier übergangen werden. Es lässt sich ein allgemein thermodynamischer Beweis für ihn bringen mit Hilfe des gleichen Kunstgriffes, den wir oben schon angaben.

Überdies unterliegen die Ionen einem elektrophoretischen Effekt [1]), weil die positiven Ionen von einer überwiegenden Anzahl negativer umgeben sind, deren Beweglichkeit (und somit ihre Mitschleppung des Lösungsmittels) eine andere ist.

Der Kürze halber sei hier nur das Resultat der Rechnung mitgeteilt, welches darin besteht, dass die unmittelbare Umgebung eines Ions der Sorte j eine Zusatzgeschwindigkeit erfährt der Grösse

$$\delta v_j = \frac{e_j \varkappa}{6\pi\eta} \operatorname{grad} \varphi .$$

Darin ist nur das in $\sqrt{c}$ lineare Glied beibehalten worden, η ist der Koeffizient der inneren Reibung, $\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DkT}\sum^i z_i^2 n_i}$.

Die Bewegungsgleichungen der Ionen sind somit jetzt

$$v_i = -\frac{kT}{\varrho_i}\operatorname{grad}\log(f_i n_i) - \frac{e_i}{\varrho_i}\operatorname{grad}\varphi + \frac{e_i\varkappa}{6\pi\eta}\operatorname{grad}\varphi . \tag{13}$$

Wie man sieht, bedeutet der elektrophoretische Effekt für beide Ionen eine Hemmung. Es lässt sich jetzt das Grenzgesetz für das Diffusionspotential durch eine Integration ableiten, wenn man das Grenzgesetz Debye-Hückels einsetzt:

$$\log f_i = \frac{-e_i^2\varkappa}{2DkT} .$$

Man findet

$$\left.\begin{aligned} \varphi = \text{const} - \frac{l_1/|z_1| - l_2/|z_2|}{l_1 + l_2}\,\frac{kT}{e} \\ \left\{\log c - \frac{l_1|z_1| - l_2|z_2|}{l_1/|z_1| - l_2/|z_2|}\,\frac{e^2\varkappa}{2DkT} + \frac{|z_1| + |z_2|}{l_1 + l_2}\,\frac{15{\cdot}3\cdot 10^{-8}\varkappa}{3\pi\eta}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Das dritte der in { } gestellten Glieder ist immer positiv, das zweite ist für alle binären Verbindungen offensichtlich negativ, für andere kann es aber positiv sein, wie z. B. für Na_2SO_4 oder $BaCl_2$.

quadratischen Gliedes (S. 2739) nicht gestattet. Weiter müsste man im elektrophoretischen Effekt auch die Diffusion des Lösungsmittels berücksichtigen, weil dieses ja genau wie die Ionen einen Aktivitätskoeffizient besitzt. Und schliesslich geht bei ihnen ohne weiteres die Annahme $f = f'$ in die Gleichungen ein. Alle diese Erwägungen sind aber bedeutungslos für das Grenzgesetz und können darum hier übergangen werden.

[1]) Debye, P. und Hückel, E., Physik. Z. **24** (1923) 305. Onsager, L., Physik. Z. **27** (1926) 388.

Die experimentelle Auswertung.

1. Für eine wässerige HCl-Lösung (25°) findet man mit $\eta_{25} = 0{\cdot}008937$[1]), $l_H = 350{\cdot}8$, $l_{Cl} = 76{\cdot}6$

$$\varphi = \text{const} - 37{\cdot}92\,\{{}^{10}\log c - 0{\cdot}383\,\sqrt{c}\}\,\text{mV}. \qquad (14\,\text{A})$$

Mit der Annahme, dass für die betrachteten Lösungen $f_H = f_{Cl}$, findet man aus Szabós Werten E und E' für das Diffusionspotential zwischen HCl 0·0039 und 0·0198:

$$\varepsilon = {}^1/_2(E + E') = -17{\cdot}70\ \text{mV}.$$

Wollte man diese $-17{\cdot}70$ mV formelmässig nach Szabó fassen, so ergäbe sich $-36{\cdot}53\ {}^{10}\log c_1/c_2$. Andererseits ist $-17{\cdot}70$ genau gleich $-37{\cdot}93\,\{{}^{10}\log c_1/c_2 - 0{\cdot}383\,(\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2})\}$, in völliger Übereinstimmung mit der theoretischen Formel (14A).

Wir glauben denn auch, dass das von Szabó verfochtene Gesetz $\varepsilon = \text{const} - 36{\cdot}79 \log c$ keine Bedeutung hat. Tatsächlich standen Szabó im ganzen nur drei Punkte zur Verfügung, um die Gerade zu ziehen, weil die Konzentration 0·04865 wegen eines Messfehlers nicht in Betracht kam.

2. Weil die Bedeutung einer einzigen Messung angezweifelt werden könnte, wollen wir noch einige Experimente von Jahn[2]) verwenden, die schon im Jahre 1900 ausgeführt wurden. Sie betreffen die Kette

$$Ag\,|\,AgCl,\ HCl\,c_1\,|\,HCl\,c_2,\ AgCl\,|\,Ag \quad (18°).$$

Wie schon oben gezeigt wurde, kann die Aktivität der Salzsäure aus Formel (4) berechnet werden. Nehmen wir wieder an, dass $f_H = f_{Cl}$, dann kennen wir also das Elektrodenpotential.

Mit $\eta_{18} = 0{\cdot}01056$[3]), $l_H = 314{\cdot}2$, $l_{Cl} = 65{\cdot}4$ wird Formel (14)

$$\varphi = \text{const} - 37{\cdot}81\,\{{}^{10}\log c - 0{\cdot}344\,\sqrt{c}\} = \text{const} - 37{\cdot}81\,F(c). \qquad (14\text{B})$$

Tabelle 2.

c_1	c_2	E	El.-Pot. E_1 (ber.)	$\varepsilon = E - E_1$	$\frac{\varepsilon}{\log c}$	$\frac{\varepsilon}{F(c)}$
0·003329	0·01665	64·28	38·79	25·49	36·46	37·79
0·001665	0·03342	119·55	72·24	47·31	36·32	37·74
0·001665	0·01665	92·35	55·74	36·61	36·61	37·76
0·001665	0·01113	76·64	46·13	30·51	36·98	38·00
0·001665	0·008315	64·87	39·12	25·75	36·87	37·81
0·001665	0·006686	56·14	33·87	22·27	36·89	37·77
				Mittel:	36·76 ± 0·3	37·83 ± 0·17

[1]) Ulich, H., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik. Bd. 6/II. Leipzig 1933. S. 218. [2]) Jahn, H., Z. physik. Chem. 33 (1900) 554. [3]) Ulich, H., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik. Bd. 6/II. Leipzig 1933. S. 218.

Zu dieser Tabelle sei noch bemerkt, dass die hundertsten Millivolt in E wahrscheinlich nur grössenordnungsmässig richtig sind, während überdies in E' Ungenauigkeiten vorkommen können durch Aktivitätsfehler. Der genauen Übereinstimmung des Mittelwertes 37·83 mit dem theoretischen wollen wir denn auch kein allzu grosses Gewicht beilegen. Es scheint uns aber doch bewiesen, dass das vermeintliche Gesetz $\varepsilon = 36{\cdot}76 \log c$ nur ein scheinbares ist. Die genauere Theorie des Diffusionspotentials liefert den richtigen Faktor, der mit den Wanderungsgeschwindigkeiten verträglich ist.

Leider ist es noch nicht möglich, zu überschauen, bis zu welchen Konzentrationen das Grenzgesetz (14) brauchbar ist. Und vielleicht wird das auch nie möglich sein, weil die Annahme $f_H = f_{Cl}$ in die Auswertung der Experimente eingeht, während man die Richtigkeit dieser Annahme eben mit Hilfe des Diffusionspotentials zu beweisen hätte.

Die Anwendung auf JAHNS Messungen an $NaCl$-Lösungen liefert eine gleiche Übereinstimmung. Es ist ε, auf rund 0·1 mV genau, aus der theoretischen Formel berechenbar, ein Resultat, das natürlich in gewissem Masse auch der relativen Kleinheit des Diffusionspotentials zu verdanken ist.

Eine Zusammenstellung dieser Daten hoffen wir später zu veröffentlichen. Weitere Messungen an $NaCl$ und an $BaCl_2$ sind in Bearbeitung.

Ich schliesse damit, Herrn Prof. Dr. VAN ARKEL meinen besten Dank auszusprechen für sein Interesse an dieser Arbeit.

Leiden, Anorganisch-chemisches Laboratorium.

Über die Darstellung von Deuteriobenzol.

Von
A. Klit und A. Langseth.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 2. 36.)

Es wird eine Darstellungsmethode für C_6D_6 beschrieben, die auf einer Austauschreaktion zwischen DCl und C_6H_6, katalysiert durch wasserfreies $AlCl_3$, beruht. Nach dieser Methode sind Deuteriobenzole mit verschiedenem Deuteriumgehalt — bis zu 98% — hergestellt worden. Aus den beobachteten Dichten und den Schmelzpunkten dieser Deuteriobenzole, deren D-Gehalt aus den Raman-Spektren bestimmt wurde, wird für reines C_6D_6 die Dichte $D_4^{20} = 0{\cdot}9483$ und der Schmelzpunkt $F = 6{\cdot}64^\circ$, berechnet.

Die Darstellung wurde derart ausgeführt, dass der Austausch quantitativ verfolgt werden konnte. Mit Hilfe von Formeln, die für derartige, differentiale Austauschreaktionen abgeleitet wurden, wird die Gleichgewichtskonstante für die vereinfachte Reaktion: $CH + DCl \rightleftarrows CD + HCl$ zu $k \approx 1{\cdot}6$ berechnet. Dies bedeutet eine Verschiebung des Bruttogleichgewichtes: $C_6H_6 + 6\ DCl \rightleftarrows C_6D_6 + 6\ HCl$, nach rechts, was für die Anwendbarkeit dieser Reaktion als Darstellungsmethode für C_6D_6 wertvoll ist.

Einleitung.

Für die Darstellung von Deuteriobenzol C_6D_6 sind mehrere Verfahren vorgeschlagen worden, und einige von diesen wurden schon verwendet[1]). Unser Ziel war, das Deuteriobenzol in solchen Mengen und in einer solchen Reinheit darzustellen, dass eine genaue Untersuchung der Molekülspektren und zwar besonders des Raman-Spektrums sowie der übrigen physikalischen Eigenschaften möglich war. Es war deshalb für unsere Überlegungen massgebend, eine Synthese zu finden, die auf einer wohldefinierten und glatt verlaufenden Reaktion beruht, so dass die ganze Darstellung sich in einer geschlossenen Glasapparatur durchführen lässt. Wir konnten deshalb sofort die vollständige Synthese durch Polymerisation von Deuterioacetylen ausser Betracht lassen, weil dieser Prozess sehr unsauber verläuft und dabei eine Reihe von Nebenprodukten entstehen, die schwer zu entfernen sind, besonders wenn man mit verhältnismässig kleinen Substanzmengen arbeiten muss. Dieselben Nachteile haben

[1]) Horiuti und Polanyi, Nature **134** (1934) 377. Horiuti, Ogden und Polanyi, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 663. Ingold, C. K., Raisin, C. G. und Wilson, C. L., Nature **134** (1934) 734, 847, 854. Clemo, G. R. und MacQuillen, A., J. chem. Soc. London **1935**, 851. Erlenmeyer, H. und Lobeck, H., Helv. chim. Acta **18** (1935) 1464.

auch andere naheliegende Methoden, die auf einem mehr oder weniger durchgreifenden Aufbau des C_6D_6-Moleküls beruhen. Wir wandten uns deshalb einem Austauschverfahren zu, und zwar zuerst der von Polanyi und Mitarbeitern angegebenen Reaktion zwischen D_2O und C_6H_6 an einem Pt- oder Ni-Katalysator, bei der gasförmiges H_2 als Zwischenprodukt auftritt:

$$D_2O + H_2 \rightleftarrows HD + HDO \text{ und } HD + C_6H_6 \rightleftarrows H_2 + C_6H_5D \text{ usw.}$$

In einer Reihe von Vorversuchen, die wir hier nicht näher beschreiben wollen, gelang es uns aber nicht, die Wirksamkeit des angewendeten Pt-Katalysators so abzustufen, dass die Austauschreaktionen wohl glatt verlaufen, aber eine gleichzeitige Hydrierung des Benzols vollkommen vermieden wird. Da gerade Benzol und Hexahydrobenzol wegen ihrer dicht nebeneinander liegenden Siedepunkte sehr schwierig zu trennen sind, wurde auch dieses Verfahren aufgegeben, und wir wählten schliesslich eine organisch-chemisch naheliegende Möglichkeit, nämlich den Austausch zwischen DCl und C_6H_6 in Gegenwart von wasserfreiem $AlCl_3$[1]). Da der Aluminiumchloridprozess zwischen CH_3Cl und C_6H_6, d. h. der Austausch von H-Atomen gegen CH_3-Gruppen, schon vollkommen glatt verläuft, war es im voraus zu erwarten, dass der entsprechende Austausch der H-Atome des Benzols gegen die D-Atome des Deuteriumchlorids sich in dieser Weise ausserordentlich leicht bewerkstelligen lässt. Diese Reaktion schien deshalb unseren oben erwähnten Forderungen zu genügen.

Um das Ausgangsmaterial, das „schwere" Wasser, in Deuteriumchlorid überzuführen, wählten wir die Reaktion:

$$D_2O + SOCl_2 = 2\,DCl + SO_2.$$

Da diese Reaktion endotherm ist, muss man, um eine gleichmässige Gasentwicklung zu bekommen, das Thionylchlorid ungefähr bis zum Siedepunkt erwärmen und das D_2O langsam durch ein enges Kapillarrohr in die Flüssigkeit einfliessen lassen. Aus dem gebildeten Gasgemisch lassen sich SO_2 und $SOCl_2$-Dämpfe durch Ausfrieren mittels Kohlensäureschnee-Aceton praktisch vollständig entfernen. Das so gereinigte Deuteriumchlorid wird dann einfach weiter durch ein Gefäss mit trockenem Benzol und sublimiertem $AlCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur geleitet, um den Austausch zustande zu bringen.

Prinzipiell hat eine jede Austauschreaktion für präparative Zwecke den Nachteil, dass man einen grossen Überschuss von der Deuteriumverbindung verwenden muss, um sich dem vollständigen

[1]) Siehe die vorläufige Mitteilung von uns in Nature **136** (1935) 553.

Ersatz der H-Atome durch die D-Atome asymptotisch zu nähern. Schon aus diesem Grunde war es wünschenswert, das Gemisch von HCl und DCl, das das Reaktionsgefäss verliess, und das besonders gegen Ende der Austauschreaktion sehr deuteriumreich ist, wieder in Wasser umzuwandeln. Dies wurde, wie weiter unten näher beschrieben wird, in der Weise gemacht, dass wir das $HCl-DCl$-Gemisch durch ein erhitztes Rohr leiteten, das im Vorversuch mit CuO, in den späteren Versuchen mit entwässertem Natriumcarbonat gefüllt war, und das gebildete Wasser kondensierten. Durch dieses Verfahren gewannen wir ausserdem eine Möglichkeit, den Verlauf der Austauschreaktion durch Dichtebestimmung des Kondenswassers quantitativ zu verfolgen.

Vom präparativen Gesichtspunkt aus ist es von wesentlicher Bedeutung, dass die Austauschreaktion wie im vorliegenden Falle „differential" ausgeführt wird. Es ist nämlich leicht einzusehen, dass die „differentiale" Überführung von auswechselbaren Atomen von einer Verbindung nach einer anderen vorteilhafter ist als die „integrale" Methode, nach welcher die beiden reagierenden Stoffmengen auf einmal ins Gleichgewicht gebracht werden. Wir bezeichnen in unserem speziellen Falle den Deuteriumgehalt des Deuteriumchlorids als den „Atombruch" a_0 (= Anzahl der D-Atome dividiert durch die Anzahl sämtlicher D- und H-Atome) und als x_0 und x den D-Atombruch im Benzol vor und nach dem Durchleiten von Deuteriumchlorid. Denken wir uns, dass wir im ganzen n Grammatome H und D (als HCl und DCl) durch eine Benzolmenge, die N_0 austauschbare H- und D-Atome enthält, schicken und nehmen wir weiter an, dass die in den ersten Blasen enthaltenen Wasserstoffatome sich mit sämtlichen Benzolwasserstoffatomen gleichförmig mischen, so erhält man für den D-Gehalt des Benzols den Wert:

$$x' = \frac{x_0 + a_0\,dn}{1 + dn},$$

und der Chlorwasserstoff wird unter diesen Voraussetzungen den Reaktionsraum mit demselben D-Gehalt verlassen. Denken wir uns nun diesen Prozess so oft wiederholt, bis die ganze Menge DCl durchgeleitet ist, so wird der D-Gehalt des Benzols bis zu dem Wert:

$$x = \frac{x_0 + a_0\,dn\,[1 + (1 + dn) + (1 + dn)^2 + \cdots + (1 + dn)]}{(1 + dn)^{(n/N_0)\cdot(1/dn)}}$$

oder $$x = \frac{x_0 + a_0\,[(1 + dn)^{n/(N_0 dn)} - 1]}{(1 + dn)^{n/(N_0 dn)}} = a_0 + (x_0 - a_0)\left(\frac{1}{1 + dn}\right)^{n/(N_0 dn)}$$

gestiegen sein.

Als Grenzwert erhält man

$$\lim_{dn \to 0} x = a_0 - (a_0 - x_0)\; e^{-n/N_0}. \tag{1}$$

Aus (1) bekommt man für den D-Gehalt im gesamten Chlorwasserstoff nach dem differentialen Austausch:

$$z = a_0 - (a_0 - x_0)\; (1 - e^{n/N_0}) \cdot N_0/n. \tag{1a}$$

Es geht aus (1) hervor, dass sich der D-Gehalt des Benzols mit der Menge des durchgeleiteten Deuteriumchlorids exponentiell dem D-Gehalt des letzteren nähert. Wird der Austausch dagegen integral vorgenommen, so erreicht man mit derselben Menge DCl eine geringere D-Konzentration im Benzol, nämlich:

$$x = a_0 - (a_0 - x_0)\, \frac{N_0}{N_0 + n}. \tag{2}$$

Experimentelles.

Es wurde erst ein Vorversuch angestellt, um zu prüfen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit genügend gross ist, um einen wirksamen Austausch zwischen DCl und C_6H_6 zu erhalten, wenn DCl mit einer, für die Darstellung in grösserem Masstabe notwendigen Geschwindigkeit (etwa 3 bis 6 Blasen pro Sekunde) durch das Benzol geleitet wird.

Wasser mit 2·3% D_2O-Gehalt wurde durch ein Kapillarrohr in etwa 70° heisses Thionylchlorid eingetropft und das entwickelte Gasgemisch durch eine mit Kohlensäureschnee-Aceton gekühlte Falle geleitet. Die $HCl-DCl$-Mischung wurde weiter durch ein waschflaschenähnliches Gefäss geleitet, das 30 cm³, über P_2O_5 getrocknetes Benzol und etwa 5 g frisch sublimiertes $AlCl_3$ enthielt. HCl wurde wie oben erwähnt durch erhitztes CuO in Wasser zurückverwandelt. Es zeigte sich jedoch bei diesem Versuche, dass Kupferoxyd hierfür nicht sehr geeignet ist, wenn es sich um die Umwandlung grösserer Mengen handelt. Man muss nämlich das CuO-Rohr ziemlich stark erhitzen, um sicher zu sein, dass die Reaktion quantitativ verläuft. Dabei schmilzt das gebildete $CuCl_2$ leicht und das Rohr verstopft sich. Wir mussten aus diesem Grunde den Versuch schon abbrechen, wenn 5 bis 6 cm³ Wasser im Kühler und Kühlgefäss hinter dem CuO-Rohr gesammelt worden waren. Der Deuteriumgehalt dieses Kondenswassers wurde durch Dichtebestimmung zu 0·4% gefunden, während nach Formel (1a) 0·3 bis 0·4% berechnet wird. Wenn der Versuch auch in mancher Hinsicht unvollkommen war, zeigte er doch, dass ein lebhafter Austausch stattgefunden hatte.

Wir bauten nun einen grösseren Apparat, der gleichzeitig die Herstellung von 20 bis 30 cm³ „schwerem" Benzol und die quantitative Verfolgung der Reaktion gestattete. Diese Apparatur ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Das D_2O wurde aus dem Scheidetrichter A durch ein langes Kapillarrohr (um genügenden Über-

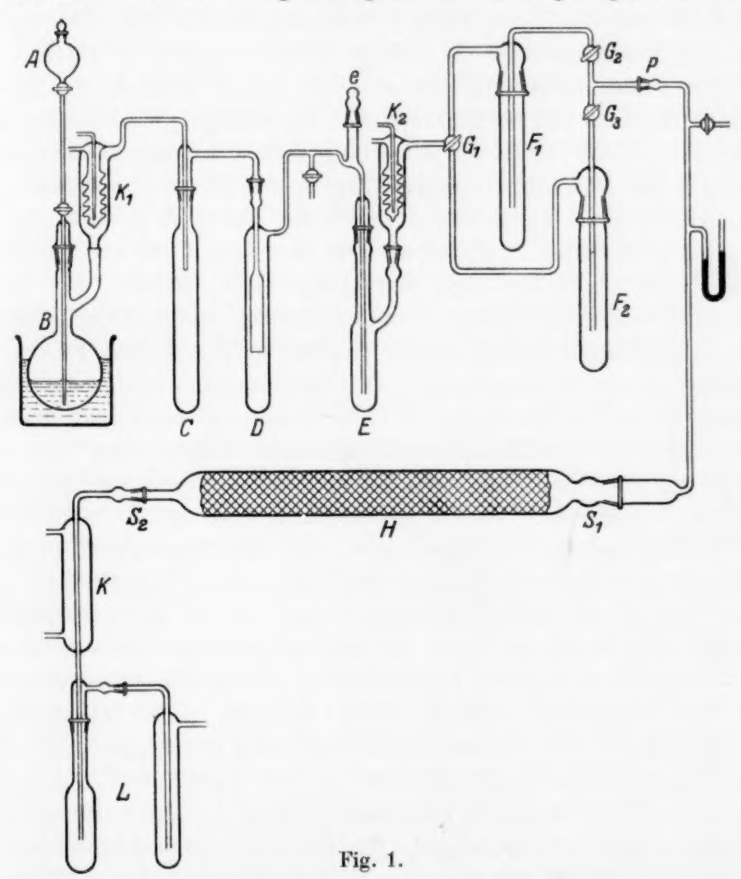


Fig. 1.

druck zu bekommen) dem im Gefäss B befindlichen Thionylchlorid langsam zugesetzt. Das Thionylchlorid wurde mittels eines Paraffinölbades auf 75° bis 80° erwärmt. Die entwickelten Gase passierten einen Schlangenkühler K_1, in dem die Hauptmenge der mitgerissenen $SOCl_2$-Dämpfe kondensiert wurde. Die beiden mit Kohlensäureschnee-Aceton gekühlten Fallen C und D dienten zur Entfernung des SO_2 und der letzten Spuren von $SOCl_2$. Da DCl bei $-80°$ in

erheblichen Mengen sich in flüssigem SO_2 löst, erwies es sich als notwendig, am Ende des Versuches die im Gefäss C verdichtete Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Dies geschah in der Weise, dass das Reaktionsgefäss B entfernt, das stark gekühlte Gefäss C am Schliff (Normalschliff) des Rückflusskühlers K_1 angebracht und eine neue Falle C' eingeschaltet wurde. Durch vorsichtiges Erwärmen von C, mässige Abkühlung von C' (etwa $-30°$ bis $-50°$) und starke Abkühlung von D war es möglich, die Hauptmenge DCl vom SO_2 zu trennen. Wir versuchten jedoch nicht, diese Trennung weiter als bis auf etwa 80% zu treiben wegen der Gefahr, dadurch das DCl mit grösseren Mengen SO_2 zu verunreinigen. Das Deuteriumchlorid wurde weiter durch das Gefäss E geleitet, in dem sich das vorher über P_2O_5 getrocknete Benzol und das zur Katalysierung der Austauschreaktion notwendige $AlCl_3$ befand. Der Rückflusskühler sollte die Verdampfung des Benzols möglichst erniedrigen. Die mitgerissenen Benzoldämpfe wurden in den Fallen F_1 und F_2 mittels CO_2-Aceton ausgefroren. Der Dreiwegehahn G_1 und die beiden Hähne G_2 und G_3 gestatteten den Chlorwasserstoffstrom nach Belieben durch Falle F_1 oder F_2 zu leiten. Mehrmals während des Versuches wurde von der einen Falle nach der anderen umgeschaltet, das in der ersteren kondensierte Benzol geschmolzen und durch den Schliff e ins Reaktionsgefäss zurückgegossen. Der Chlorwasserstoff passierte schliesslich ein Rohr H, das mit etwa 700 g Na_2CO_3 gefüllt war. Das Rohr war in den beiden Schliffen S_1 und S_2 um seine Längsachse drehbar und wurde in einem Gasofen auf 300° bis 350° erhitzt (um die Bildung von $NaHCO_3$ zu vermeiden). Vor jedem Versuche wurde das neu eingefüllte Na_2CO_3 durch Erhitzen unter gleichzeitiger Durchleitung von trockenem Stickstoff sorgfältig getrocknet. Das durch die Reaktion: $Na_2CO_3 + 2\ HCl = 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$ gebildete Wasser wurde im Kühler K kondensiert und in der mit Kältemischung gekühlten Falle L aufgefangen. Das aus dem Apparat entweichende CO_2 wurde auf Chlorfreiheit geprüft.

Da die Trennung von DCl und SO_2 sich wie oben erwähnt nicht quantitativ durchführen liess[1]), war die Menge des verwendeten „schweren" Wassers kein Mass für die Menge DCl, die das Reaktionsgefäss passierte und somit tatsächlich mit dem Benzol aus-

[1]) Aus praktischen Gründen wurde Aceton-CO_2-Schnee verwendet, trotzdem eine mässigere Kühlung der Fallen, z. B. nur bis $-50°$, in dieser Hinsicht vorteilhafter sein würde.

tauschte. Diese Menge wurde in der Weise gemessen, dass nach dem Versuche der Chlorgehalt des Natriumcarbonats titrimetrisch bestimmt wurde unter Berücksichtigung einer in der Soda schon vorhandenen *Cl*-Spur. Für die weiter unten zu besprechenden Berechnungen wurde dieser Zahl noch eine kleine Korrektion für die Menge *DCl* zugefügt, die am Ende des Versuches noch in der Apparatur (hauptsächlich im Benzol gelöst) zurückgeblieben war.

Die im Kühler *K* und der Falle *L* kondensierte Wassermenge liess sich bei der gewählten Versuchsanordnung nicht genau bestimmen. Sie wurde jedoch in jedem Versuch gemessen und entsprach innerhalb der Fehlergrenzen der im Na_2CO_3-Rohr absorbierten Chlormenge. Der Deuteriumgehalt des Kondenswassers wurde durch Messung der Dichte in einem 7·5-cm³-Pyknometer bestimmt.

Die im Benzol erreichte Deuteriumkonzentration wurde teils — wie weiter unten beschrieben wird — durch Dichtebestimmung im Pyknometer und teils durch Messung der RAMAN-Spektren[1]) festgestellt.

Versuch 1.

Verwendet wurde 26 g „schweres“ Wasser mit 19·7₆% D_2O und 30·0 cm³ Benzol. Dieses sowie das in den anderen Versuchen verwendete Benzol war thiophenfrei, durch Rektifizierung in einer 1·5 m hohen Kolonne gereinigt, über P_2O_5 getrocknet und destilliert. Das Aluminiumchlorid wurde frisch sublimiert. Etwa 5 g wurden in erbsengrossen Stückchen dem Benzol (im Gefäss *E*) zugesetzt. Der Apparat war in diesem Versuche nur mit einer Benzolfalle versehen (anstatt der beiden parallelgeschalteten F_1 und F_2 in Fig. 1). Während des Versuches verstopfte sich indessen das innere Zuleitungsrohr der Falle gerne, und die Kühlung musste deshalb gegen Ende der *DCl*-Durchleitung durch Senkung des Kühlbades ermässigt werden. Aus diesem Grunde wurde der Apparat zu dem oben beschriebenen umgebaut und zwar so, dass die beiden Fallen F_1 und F_2 „rückwärts“ eingeschaltet wurden, so dass das innere Rohr als Ableitungsrohr diente (siehe Fig. 1).

Der Chlorgehalt des Na_2CO_3 wurde nach dem Versuche zu 1·66 g-Atom *Cl* bestimmt. In guter Übereinstimmung hiermit wurden 15 bis 16 cm³ Wasser zurückgewonnen. Die Dichte dieses Kon-

[1]) Diese Bestimmungsmethode wird an anderer Stelle im Zusammenhang mit der Beschreibung der RAMAN-Spektren der isomeren Deuteriobenzole näher besprochen.

denswassers war (nach Reinigung durch Destillation): $D_4^{20} = 1{\cdot}0049_3$ entsprechend einem D_2O-Gehalt von $6{\cdot}2_1$ %.

Das Benzol des Reaktionsgefässes wurde zusammen mit dem in der Falle ausgefrorenen erst mit Eiswasser, dann mit Na_2CO_3-Lösung geschüttelt, über P_2O_5 getrocknet und im Vakuum destilliert. Aus dem Raman-Spektrum wurde die Deuteriumkonzentration zu 12 bis 13 % bestimmt.

Versuch 2.

Ausgangsmaterial: 25·0 cm³ Benzol und 99·1 proz. D_2O. Während dieses Versuches wurden die Benzolfallen F_1 und F_2 sechsmal wechselweise ein- und ausgeschaltet, die kondensierte Benzolmenge jedesmal geschmolzen und in das Reaktionsgefäss E zurückgegossen.

Nach dem Versuche wurde der Chlorgehalt im Na_2CO_3 zu 2·87 g-Atom Cl bestimmt. Zurückgewonnen wurde 26 cm³ Wasser mit $D_4^{20} = 1{\cdot}0470_6$ entsprechend $45{\cdot}2_7$ % D_2O.

Das Benzol wurde diesmal durch Destillation im Vakuum direkt aus dem Reaktionsgefäss vom $AlCl_3$ getrennt. Darnach wurde es mit Calciumoxyd behandelt, um die letzten Spuren von DCl zu entfernen, im Vakuum destilliert, über P_2O_5 getrocknet und wieder destilliert. Ausbeute 18·8 g „schweres" Benzol. Die Dichte wurde im 7·5-cm³-Pyknometer zu $D_4^{20} = 0{\cdot}94062$ bestimmt. Die Deuteriumkonzentration wurde aus dem Raman-Spektrum zu 90 bis 91 % gefunden.

Versuch 3.

Der Apparat wurde in diesem Versuche in der Weise geändert, dass bei P (siehe Fig. 1) noch zwei Reaktionsgefässe E_I und E_{II} (gebaut wie E_0) nacheinander eingeschaltet wurden. Es war dadurch möglich, die Austauschreaktion in drei verschiedenen Benzolproben gleichzeitig zu verfolgen. Die rechnerische Auswertung des Versuches wurde natürlich etwas komplizierter wegen der stets variierenden Deuteriumkonzentration der $HCl-DCl$-Mischung, die das erste Reaktionsgefäss verliess und darnach weiter durch E_I und E_{II} geleitet wurde. Der Benzoldampf, der aus dem ersten Gefäss (E_0) von $HCl + DCl$ mitgeführt wurde, wurde ebenso wie im Versuch 2 in den Fallen F_1 und F_2 ausgefroren und häufig in E_0 zurückgegossen. Der Benzoldampf von E_I passierte E_{II}, wo er wieder mit dem darin befindlichen Benzol austauschte, ging dann weiter durch das Na_2CO_3-Rohr und wurde erst im Kühler K und in Falle L, zusammen mit dem gebildeten Wasser, kondensiert.

In die Reaktionsgefässe wurden die folgenden Mengen Benzol (und in jedes etwa 5 g $AlCl_3$) eingefüllt:

E_0: 20·6 g „schweres“ Benzol (86·1 % D),
E_I: 30·8 g „leichtes“ „ (0 % D),
E_{II}: 22·0 g „ „ (0 % D).

DCl wurde wie im Versuch 2 aus 99 % D_2O entwickelt. Nach dem Versuche wurde der Chlorgehalt des Na_2CO_3 zu 1·98 g-Atom Cl bestimmt. Die D_2O-Konzentration des Kondenswassers (etwa 18 cm³) wurde aus der Dichte $D_4^{20} = 1·00615$ zu 7·3₄ % berechnet. Die Aufarbeitung des Benzols geschah wie in Versuch 2, nur wurde ausser Calciumoxyd auch Bariumsuperoxyd für die Entfernung des Chlorwasserstoffes angewendet. Die Ausbeuten waren:

E_0: 16·6 g C_6D_6. Dichte $D_4^{20} = 0·94690$. Deuteriumkonzentration (aus dem RAMAN-Spektrum bestimmt): 98 % D.

E_I: 17·6 g „schweres“ Benzol. $D_4^{20} = 0·92444$ entsprechend 65·8 % D.

E_{II}: 20·4 g „schweres“ Benzol. $D_4^{20} = 0·90346$ entsprechend 35·8 % D.

Das in der Falle L gesammelte Benzol (etwa 8 cm³) zeigte nach Reinigung die Dichte $D_4^{20} = 0·88886$ entsprechend 14·9 % D.

Berechnung der Versuche.

Um die Versuche numerisch auswerten zu können, ist es notwendig, die einfache Formel (1) zu erweitern unter Berücksichtigung der Verdampfung des Benzols aus dem Reaktionsgefäss und der Verteilung der H- und D-Atome zwischen den Chloratomen und den Benzolkernen, die nicht der einfachen Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht, d. h. die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$C_6H_6 + 6\,DCl \rightleftarrows C_6D_6 + 6\,HCl$$

weicht wahrscheinlich merklich von 1 ab.

Da diese Formeln von Interesse für jede differentiell ausgeführte Austauschreaktion ist, geben wir sie hier ausführlich wieder[1]).

Bezeichnungen.

a_0 D-Konzentration[2]) des angewendeten Deuteriumchlorids.

a D-Konzentration des DCl im Gleichgewicht mit Benzol von der D-Konzentration x.

[1]) Für Hilfe bei der mathematischen Ausarbeitung sind wir Herrn Dr. KAI BUCH zu grossem Dank verpflichtet. [2]) Mit Konzentration wird durchweg der Atombruch: $D/(D+H)$ gemeint.

x_0 D-Konzentration des Benzols zu Beginn.
x D-Konzentration des Benzols, augenblicklich.
N_0 g-Atome $H+D$ im Benzol am Anfang.
N g-Atome $H+D$ im Benzol, augenblicklich.
n g-Atome $H+D$, die als HCl und DCl das Benzolgefäss passieren.
q g-Atome $H+D$, die als Benzoldampf aus dem Reaktionsgefäss von 1 g-Atom $H+D$ (als HCl und DCl) entfernt werden.
k Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$CH + DCl \rightleftarrows CD + HCl.$$

Wenn man annimmt, dass die Gleichgewichtskonstanten für die Teilreaktionen:

$$1.\quad C_6H_6 + DCl \rightleftarrows C_6H_5D + HCl$$
$$2.\quad C_6H_5D + DCl \rightleftarrows C_6H_4D_2 + HCl \text{ usw. bis}$$
$$6.\quad C_6HD_5 + DCl \rightleftarrows C_6D_6 + HCl$$

gleich gross sind: $k_1 = k_2 \ldots = k_6$, was sicher in erster Näherung der Fall sein wird, so lässt sich die Austauschreaktion vereinfacht aufschreiben:

$$CH + DCl \rightleftarrows CD + HCl.$$

Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion:

$$k = \frac{[CD] \cdot [HCl]}{[CH] \cdot [DCl]},$$

stellt dann einen Mittelwert der Teilkonstanten dar. Führt man in diesem Ausdruck die oben angegebenen Bezeichnungen ein, so bekommt man

$$k = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-a}{a}$$

oder

$$a = \frac{x}{k - kx + x}. \tag{3}$$

Weiter gilt: $N = N_0 - q \cdot n.$

Wenn man nun annimmt, dass der Benzoldampf dieselbe D-Konzentration hat wie das flüssige Benzol im Augenblick der Verdampfung, so hat man

$$xN + a_0 dn = (x + dx) \cdot N + a \cdot dn$$

oder

$$(a_0 - a) \cdot dn = N \cdot dx \tag{4}$$

Aus (3) und (4) bekommt man nun

$$\frac{dx}{dn} = \frac{a_0 - \dfrac{x}{k - kx + x}}{N_0 - qn}.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$1 - q\frac{n}{N_0} = e^{-\frac{q(k-1)(x-x_0)}{1+a_0k-a_0}} \cdot \left[\frac{a_0k-(1+a_0k-a_0)x}{a_0k-(1+a_0k-a_0)x_0}\right]^{\frac{kq}{(1+a_0k-a_0)^2}} \tag{5}$$

oder in logarithmischer Form:

$$\left.\begin{aligned}\log\left(1-q\frac{n}{N_0}\right) = &-\frac{0{\cdot}43429\cdot q(k-1)(x-x_0)}{1+a_0k-a_0}\\ &+\frac{kq}{(1+a_0k-a_0)^2}\log\left[\frac{a_0k-(1+a_0k-a_0)x}{a_0k-(1+a_0k-a_0)x_0}\right].\end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

Sind die Versuchsbedingungen so, dass man die Verdampfung ausser Betracht lassen darf ($q = 0$), so vereinfacht sich der allgemeine Ausdruck (5). Da

$$\lim_{q=0}\left(1-q\frac{n}{N_0}\right)^{1/q} = e^{-n/N_0}$$

ist, so bekommt man:

$$e^{-\frac{n}{N_0}} = e^{-\frac{(k-1)(x-x_0)}{1+a_0k-a_0}} \cdot \left[\frac{a_0k-(1+a_0k-a_0)x}{a_0k-(1+a_0k-a_0)x_0}\right]^{\frac{k}{(1+a_0k-a_0)^2}}. \tag{6}$$

Wird $k = 1$ gesetzt, so geht (6) in die oben gegebene einfache Formel (1) über.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante k.

Die Berechnung von k geschieht am besten aus dem Versuch 2. Die in Formel (5) einzusetzenden Werte (vgl. Tabelle 1) sind $a_0 = 0{\cdot}99$, $x_0 = 0$, $x = 0{\cdot}90$, $N_0 = 1{\cdot}689$ und $n = 2{\cdot}90$. Die Grösse von q ist weniger genau zu bestimmen. In diesem Versuche wurde der vom HCl mitgeführte Benzoldampf in der Falle ausgefroren und mehrmals in das Reaktionsgefäss zurückgegossen. Wäre dies oft und quantitativ geschehen, so würde man mit grosser Annäherung mit $q = 0$, d. h. mit keiner Verdampfung, rechnen können. Andererseits würde, falls man nicht zurückgegossen hätte, q von der Temperatur des Kühlwassers im Kühler K_2 (10° bis 12°) bestimmt sein, was $q = 0{\cdot}4$ ergeben würde. Der Wert von q wurde in der Weise bestimmt, dass der Verlust, der mit der Aufarbeitung des Benzols verbunden war, in einem Blindversuch bestimmt wurde. Die Differenz zwischen der Benzolmenge vor dem Versuch und der so korrigierten Menge des zurückgewonnenen Benzols nach dem Versuche wurde dann als Verdampfung gerechnet. Dies gab den Wert $q = 0{\cdot}08$.

Für die Berechnung von k wurde Formel (5a) so umgeschrieben, dass q und n/N_0 von x und k getrennt wurden. Da $x_0 = 0$ ist, erhält man:

$$-\frac{1}{q}\log\left(1-q\frac{n}{N_0}\right) = \frac{0{\cdot}43429\,(k-1)}{1+a_0k-a_0}x - \frac{k}{1+a_0k-a_0}\log\left(1-\frac{1+a_0k-a_0}{a_0k}x\right).$$

Tabelle 1. Übersicht über die Versuchsergebnisse.

		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3		
				E_0	E_I	E_{II}
Deuteriumgehalt des *DCl*, als Atombruch	a_0	0·198	0·991	0·990	—	—
Angewendete Benzolmenge, in g-Atomen $H+D$ . . .	N_0	2·027	1·689	1·486	2·365	1·689
Deuteriumgehalt im Benzol als Atombruch	x_0	0	0	0·861	0	0
Zurückgewonnene Benzolmenge in g-Atomen $H+D$		—	1·340	1·257	1·303	1·554
Verlust bei der Aufarbeitung		—	0·117	0·109	0·132	0·135
Benzolmenge am Ende des Versuches		—	1·457	1·366	1·435	1·689
Verlust durch Verdampfung		—	0·232	0·12	0·93	0
Chlorgehalt des $NaCO_3$ am Ende des Versuches . . .		1·66	2·87	1·98	1·98	1·98
DCl-Menge, die das Benzol passierte	n	1·70	2·90	2·00	2·00	2·00
Benzolverdampfung pro Mol durchgeleitetes *DCl* . . .	q	0·4	0·08	0·06	0·465	0
Dichte des Benzols, D_4^{20} . .		—	0·94062	0·94690	0·92444	0·90346
D-Konzentration aus der Dichte berechnet, in Proz.		—	89·0	(98·0)	65·8	35·8
D-Konzentration aus dem Raman-Spektrum berechnet, in Proz.		12—13	90—91	98	—	—
D-Konzentration nach den Formeln ber. in Proz.. .		(12·5)	90·3	97·8	67·4	35·8

Durch Einsetzung der Versuchsergebnisse in diesen Ausdruck ergibt sich bald, dass der Wert von k im Gebiete 1·5 bis 1·7 liegen muss. In der folgenden Tabelle 2 sind die beiden Seiten der Gleichung ausgerechnet, indem n und q bzw. x und k zwischen den wahrscheinlichsten Grenzen variiert werden.

Tabelle 2. Werte von: $-\frac{1}{q}\log\left(1-q\frac{n}{N_0}\right)$.

$q n$	$n =$ 2·85	2·90	2·95
0·05	0·76560	0·77960	0·79380
0·06	0·77267	0·78700	0·80133
0·07	0·77987	0·79457	0·80900
0·08	0·78725	0·80213	0·81700
0·09	0·79478	0·81000	0·82533
0·10	0·80260	0·81810	0·83370

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Werte von: $\frac{0\cdot43429\,(k-1)}{1+a_0 k-a_0}\,x-\frac{k}{1+a_0 k-a_0}\log\left(1-\frac{1+a_0 k-a_0}{a_0 k}\,x\right)$.

kx	$x=$ 0·89	0·90	0·91
1·50	0·78895	0·82008	0·85458
1·55	0·77579	0·80600	0·83946
1·60	0·76347	0·79283	0·82532
1·65	0·75192	0·78048	0·81206
1·70	0·74107	0·76888	0·79962

Man sieht, dass eine Änderung von q und n nicht von so grosser Wirkung ist wie eine Änderung von k und besonders von x. Die oben erwähnte Unsicherheit von q macht deshalb für die Bestimmung von k nicht so viel aus. Als wahrscheinlichste Werte wurden die folgenden angenommen: $n=2·90$, $N_0=1·689$, $q=0·08$ und $k=1·6$. Hieraus wird die Deuteriumkonzentration des gebildeten Deuteriobenzol zu 90·3% berechnet, während aus dem Raman-Spektrum 90 bis 91% als der wahrscheinlichste Wert bestimmt wurde.

Mit $k=1·6$ sind nun sowohl Versuch 1 als auch die drei aufeinander folgenden Austauschreaktionen im Versuch 3 berechnet worden. Im letzten Falle sind für Gefäss 2 und 3 die Rechnungen ziemlich kompliziert wegen der variierenden D-Konzentration des durchgeleiteten $HCl-DCl$-Gemisches. Da die Berechnungen keine prinzipiellen Schwierigkeiten darbieten, werden wir sie hier nicht näher auseinandersetzen. Die Versuchsdaten sind zusammen mit den berechneten und beobachteten Deuteriumkonzentrationen der gebildeten Deuteriobenzole in Tabelle 1 angegeben. Man sieht, dass die Versuchsresultate sich innerhalb der Fehlergrenzen durch die Formeln wiedergeben lassen und zwar über einen so grossen Bereich wie von 12 bis 13% bis zu 98% D im Benzol. Der angenommene Wert für k wird dadurch bestätigt.

Es sei hervorgehoben, erstens, dass die Versuche hauptsächlich präparativ angelegt waren, so dass die quantitativen Daten nicht die Genauigkeit haben, die für eine exaktere Berechnung von k eigentlich wünschenswert wäre. Zweitens ist zu betonen, dass der gefundene Wert von k strenggenommen nur als eine untere Grenze zu betrachten ist. Es wurde nämlich kein Versuch angestellt, um besonders zu prüfen, ob die Reaktion bei der benutzten Durchleitungsgeschwindigkeit wirklich den Gleichgewichtszustand erreicht. Da aber die Versuche unter Bedingungen, die in dieser Beziehung ziemlich verschieden waren, ausgeführt wurden, so scheint es uns sehr

unwahrscheinlich anzunehmen, dass die Austauschreaktion nur bis zu einem zufälligen Umsetzungsgrad verlaufen wäre und doch ein konstantes k geben würde. Wir nehmen deshalb an, dass

$$\mathbf{k = 1{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1}$$

wirklich als Mittelwert der Teilkonstanten $k_1 \ldots k_6$ der Gesamtreaktion: $C_6H_6 + 6\,DCl = C_6D_6 + 6\,HCl$, anzusehen ist.

Eine theoretische Vorausberechnung der Gleichgewichtskonstante auf Grund spektroskopischer Daten lässt sich nicht durchführen, da man die vollständigen Termschemata des C_6H_6- und des C_6D_6-Moleküls und somit auch die Nullpunktsenergien noch nicht kennt. Eine Überschlagsrechnung zeigt jedoch, dass $k = 1{\cdot}6$ einem Unterschied in den Nullpunktsenergien von C_6H_6 und C_6D_6 von der Grössenordnung 4000 cm^{-1} entspricht, was durchaus plausibel erscheint.

Die Dichte des Deuteriobenzols. Aus der Dichte des „leichten" Benzols $D_4^{20} = 0{\cdot}87847$, und der des 98%igen Deuteriobenzols $D_4^{20} = 0{\cdot}94690$, berechnet man für reines C_6D_6: $\mathbf{D_4^{20} = 0{\cdot}94829}$. Dies ist ein etwas grösserer Wert, als der, den man auf Grund der Massezunahme erwartet.

Es ist

$$\frac{D_4^{20}\,(C_6D_6)}{D_4^{20}\,(C_6H_6)} = 1{\cdot}0795,$$

während das Verhältnis der Massen

$$\frac{14{\cdot}0136}{13{\cdot}0078} = 1{\cdot}0773$$

ist. Bei den oben erwähnten Bestimmungen des Deuteriumgehaltes der Benzolproben aus der gemessenen Dichte ist der Wert 1·0795 verwendet worden.

Schmelzpunkte der Deuteriobenzole. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Deuteriobenzolproben wurden in der Weise bestimmt, dass die ganze dargestellte und gereinigte Menge gefroren und dann langsam geschmolzen wurde, indem für eine passend langsame Wärmezuführung durch Isolation des Gefässes mittels Watte gesorgt wurde. Der Schmelzprozess dauerte etwa $^1/_2$ Stunde und das Thermometer wurde unter ständiger Umrührung alle 5 Minuten abgelesen. Die Schmelztemperaturen waren — mit Ausnahme von der des 36%igen Benzols — innerhalb der Ablesegenauigkeit des Thermometers (etwa 0·02°) unveränderlich über den Bereich von 10% bis 90%. Die beobachteten Schmelzpunkte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3. Schmelzpunkte der Deuteriobenzole.

Deuteriumgehalt Proz.	Schmelzpunkt beob. Grad	Schmelzpunkt ber. Grad
100	—	6·64
98	6·62	(6·62)
90	6·40	6·51
66	6·22	6·20
36	5·72—5·82	5·80
0	5·32	(5·32)

Die gefundene Differenz 1·32° zwischen den Schmelzpunkten von C_6H_6 und C_6D_6 stimmt mit der von C. L. Wilson[1]) und von H. Erlenmeyer und H. Lobeck[2]) beobachteten vollkommen überein, wenn auch die absoluten Werte unserer Schmelzpunkte um etwa 0·2° niedriger liegen.

Austausch von Wasserstoffatomen zwischen den Benzolmolekülen.

Wir haben schliesslich untersucht, ob ein Austausch von H-Atomen zwischen verschiedenen Benzolmolekülen in der Flüssigkeit stattfindet.

Es wurden 9·2 g Benzol mit 65·8% D und 9·0 g mit 35·8% D gemischt und das Raman-Spektrum dieser Mischung, die folglich 51·0% D enthielt, photographiert. Es zeigte sich, dass das Spektrum genau einer Superposition der Raman-Spektren des 66%igen und des 36%igen entsprach. Danach wurde der Mischung etwa 3 g wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt und über Nacht stehengelassen. Das Benzol wurde dann vom $AlCl_3$ abdestilliert und wie oben beschrieben gereinigt, und das Raman-Spektrum nochmals aufgenommen. Das Spektrum zeigte nun eine deutliche Veränderung, und zwar derart, dass diejenigen Raman-Linien, die den isomeren Trideuteriobenzolen ($C_6H_3D_3$) zugehören, in ihrer Intensität zunahmen, während andere Linien, z. B. die von C_6H_5D und C_6D_5H, abgeschwächt wurden.

Die Erklärung — die ausführlich an anderer Stelle im Zusammenhang mit der Besprechung der Raman-Spektren diskutiert werden soll — ist kurz die folgende. Bei der Austauschreaktion werden die Deuteriumatome auf die Benzolkerne verteilt, so dass das Produkt eine Mischung der möglichen, isomeren Deuteriobenzole sein

[1]) Wilson, C. L., Nature **136** (1935) 301. [2]) Erlenmeyer, H. und Lobeck, H., Helv. chim. Acta **18** (1935) 1465.

wird, und zwar in einem Mischungsverhältnis, das den Wahrscheinlichkeitsgesetzen entspricht. Bei 66% D hat man die maximale Wahrscheinlichkeit für $C_6H_2D_4$ und bei 36% für $C_6H_4D_2$. Werden die beiden Benzolproben gemischt, so entspricht das Mengenverhältnis zwischen den verschiedenen Isomeren in der Mischung nicht länger der reinen Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Mischung wird sich in ihren Eigenschaften — und deshalb auch bezüglich des RAMAN-spektrums — eben wie eine physikalische Mischung der beiden Benzolproben verhalten. Wird aber der Austausch von $H-D$-Atomen zwischen den Benzolmolekülen durch Zusatz eines Katalysators wie $AlCl_3$ möglich gemacht, so wird sich das Mengenverhältnis zwischen den Isomeren wieder auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung einstellen, d. h. in unserem Falle mit 51% D in der Mischung auf einen Höchstgehalt ungefähr bei $C_6H_3D_3$.

Die Versuche zeigen deshalb, dass im reinen, flüssigen Benzol kein Austausch von H-Atomen zwischen den Molekülen stattfindet. Dies haben wir noch in einem anderen Versuch sichergestellt, indem wir — um die Verhältnisse krasser zu machen — 14 cm³ gewöhnliches Benzol mit 4 cm³ 65·8%igen Deuteriobenzol gemischt haben. Trotzdem die mittlere D-Konzentration (etwa 15% D) ungefähr einem maximalen Gehalt von C_6H_5D entspricht, war im RAMAN-Spektrum nichts von dieser Molekülart zu entdecken.

Die Austauschreaktion wird erst bei Gegenwart eines Katalysators möglich. Ob für diesen Zweck $AlCl_3$ allein ausreicht, oder ob HCl als Zwischenstoff bei der Austauschreaktion notwendig ist, lässt sich aus unseren Versuchen nicht entscheiden. Eine Spur von Wasserdampf, um dessen absolutes Fernhalten wir uns nicht besonders bemühten, würde wahrscheinlich genügen, um mit $AlCl_3$ zu reagieren und dadurch die für den Austausch vielleicht notwendige Menge HCl zu bilden.

Kopenhagen, Universitetets kemiske Laboratorium.
23. Januar 1936.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 35. 1200.